

KİTOSAN PARTİKÜL İLE ATIK SULARDAN SÜLFAT GİDERİLMESİ

REMOVAL OF SULFATE FROM WASTE WATERS BY CHITOSAN PARTICLE

İREM SILA BİNGÖL

Doç. Dr. HÜLYA YAVUZ ERSAN

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı için Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

2013

İREM SILA BİNGÖL'ün hazırladığı "Kitosan Partikül ile Atık Sulardan Sülfat Giderilmesi" adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Başkan

Prof. Dr. Ayşenur UĞURLU

Danışman

Doç. Dr. Hülya YAVUZ ERSAN

Üye

Prof. Dr. S. Ali TUNCEL

Üye

Prof. Dr. Zümriye AKSU

Üye

Prof. Dr. Yeşim SAĞ AÇIKEL

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Fatma SEVİN DÜZ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel, yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

11/07/2013

ÖZET

KİTOSAN PARTİKÜL İLE ATIK SULARDAN SÜLFAT GİDERİLMESİ

İREM SILA BİNGÖL

Yüksek Lisans, Kimya Mühendisliği Bölümü

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Hülya YAVUZ ERSAN

Temmuz 2013, 62 sayfa

Endüstriyel atık sularda sülfat iyonlarına sıklıkla rastlanmaktadır. Bu tür kirleticilerin giderimi üzerine farklı çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalarda kullanılan yöntemlerden biri de adsorpsiyondur. Bu tez çalışmasında kitosanın çapraz bağlanmasıyla elde edilen kitosan partikülle sülfat iyonlarının adsorpsiyonu incelenmiştir. Çalışmada ilk olarak partikülün sülfat iyonu adsorpsiyonunu gerçekleştirip gerçekleştiremeyeceği araştırılmış, bunun sonucunda oldukça yüksek adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir.

Çalışmada uygun adsorpsiyon pH değeri 4.5 olarak bulunmuştur. Sıcaklığın sülfat adsorpsiyonuna etkisi araştırıldığında en yüksek adsorpsiyon kapasitesine 25°C' da ulaşılmıştır. Başlangıç sülfat derişiminin 10000mg/L'ye artmasıyla kitosan partikül adsorbentin adsorpsiyon kapasitesinin 600mg/g' a arttığı görülmüştür. Adsorpsiyon dengesinin matematiksel olarak tanımlanmasında Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri kullanılmış, model sabitleri nonlinear regresyonla saptanmış ve adsorpsiyon dengesinin Langmuir modeline daha iyi uyduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiğini incelemek için birinci, ikinci derece kinetik modeller ve doyunluk tipi kinetik modeller uygulanmış ve modellere ait kinetik sabitler bulunmuştur. İkinci derece kinetik modelin sülfat adsorpsiyonunu daha iyi tanımladığı belirlenmiştir. Adsorpsiyon termodinamik parametreleri de termodinamik eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır.

Anahtar kelimeler: Atıksu, adsorpsiyon, sülfat iyonları, kitosan, kitosan partikül

ABSTRACT

REMOVAL OF SULFATE FROM WASTEWATERS BY CHITOSAN PARTICLE

İREM SILA BİNGÖL

Master of Science, Department of Chemical Engineering

Supervisor: Doç. Dr. HÜLYA YAVUZ ERSAN

July 2013, 62 pages

Sulfate ions are frequently come across in industrial wastewaters. In recent years many studies have been performed for the removal of these kinds of contaminants. One of the most used techniques is adsorption.

In this thesis study, the adsorption of sulfate ions to the chitosan particles formed by cross-linked chitosan has been investigated. In the study, initially it was researched whether the chitosan particle will adsorb the sulfate ion or not and consequently high adsorption capacity was obtained.

Optimum pH value for maximum adsorption of sulfate was found to be 4.5. When the effect of temperature on sulfate adsorption was observed, the optimum temperature was been reached at 25 °C. It was observed that the adsorption capacity of chitosan particle adsorbent increases to 600mg/g with increment of initial sulfate concentration to the 10000mg/L. Langmuir and Freundlich isotherms were applied to describe the equilibrium data mathematically, isotherm constants were determined by non-linear regression and it was seen that Langmuir isotherm is the best-fitting model for the adsorption equilibrium. First and second order kinetic model constants were determined to investigate adsorption kinetic and to find the rate limiting step. It was decided that adsorption of sulfate ion onto chitosan particle is best described by second order kinetic model. Thermodynamic parameters of adsorption were calculated by using thermodynamic equations.

Keywords: Wastewaters, adsorption, sulfate ions, chitosan, chitosan byte

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın yönlendirilmesi ve sonuçlandırılmasında büyük katkıları olan, hiçbir zaman güler yüzünü öğrencilerinden esirgemeyen değerli tez hocam Sayın Doç. Dr. Hülya Yavuz ERSAN'a;

Tez çalışmasında kullanılan kitosan partiküllerin sentezlenmesinde engin bilgilerini ve değerli yönlendirmelerini esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Süleyman Ali TUNCEL'e;

Çalışmalarım sırasında bana her türlü olanağı sağlayan Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nün değerli asistanlarına ve personeline;

Tezimle alakalı çalışmalarım sırasında yardımını esirgemeyen bölümümüz yüksek lisans öğrencisi, taze asistan biricik İlkay KOÇER'e;

Ve tez çalışmam sırasında benden maddi manevi desteğini esirgemeyen aileme ve eşime

En içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER.....	vi
1.GİRİŞ	1
2. TEMEL BİLGİLER	2
2.1. Su Kirliliği	2
2.2. Dünya Sağlık Örgütüne Göre Sularda Kirletici Etki Yapabilecek Unsurlar ...	4
3.ATIK SULAR	4
3.1. Atık Suların Sınıflandırılması.....	4
3.1.1. Evsel Atıklar.....	4
3.1.2. Endüstri Atık Suları	5
3.2. Atık Su Parametreleri	7
3.2.1. Fiziksel Parametreler	7
3.2.2. Kimyasal Parametreler.....	7
3.2.3. Biyolojik Parametreler	8
3.3. Atıksu Kalite Kriterleri ve Standartları.....	8
3.4. Atıksuların Arıtma Yöntemleri.....	11
3.4.1. Fiziksel Arıtım Yöntemleri	11
3.5. Sülfat.....	13
3.5.1. Sülfat Hakkında Temel Bilgiler	13
3.5.2. Sülfat Kirliliği İçeren Atıksular ve Arıtım Yöntemleri	13
3.5.3. Atıksularda Sülfat Kirliliğinin Azaltılması	15
3.6. Adsorpsiyon	16
3.6.1 Adsorplama Türleri.....	16
3.6.2. Değişim Adsorplaması	17
3.6.3. Fiziksel Adsorplama.....	17
3.6.4. Kimyasal Adsorplama	17
3.6.5. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler.....	17

4. KİTOSAN.....	19
4.1. Kitosanın Yapısı	19
4.2. Kitosanın Özellikleri	20
4.3. Kitosanın Endüstriyel Uygulamaları	21
5. DENEY SİSTEMİNİN MATEMATİKSEL TANIMLANMASI	23
5.1. Kesikli Sistem.....	23
5.1.1. Adsorpsiyon Hızı.....	23
5.1.2. Denge Adsorpsiyon Kapasitesi	24
5.1.3. Adsorpsiyon Verimi	24
5.1.4. Adsorpsiyon Dengesinin Matematiksel Tanımlaması.....	24
5.1.5. Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi.....	27
5.1.6. Adsorpsiyon Termodinamiğinin Matematiksel Tanımlanması	29
6. DENEY SİSTEMİ VE YÖNTEMLERİ.....	31
6.1. Adsorbentin Hazırlanması	31
6.2. Sülfat Çözeltilerinin Deneysel Çalışmalar için Hazırlanması	31
6.3. Deney Düzeneği.....	32
6.4. Analiz Yöntemi	32
7. DENEYSEL SONUÇLAR	33
7.1. Sülfat Adsorpsiyonu için Kitosan Partikülün Elde Edilmesi	33
7.2. Kitosan Partikülle Sülfat Adsorpsiyonunda Optimum Koşullarının Belirlenmesi	34
7.2.1. Başlangıç pH' ının Etkisi	34
7.2.2. Başlangıç Sülfat Derişiminin Etkisi.....	35
7.2.3. Sıcaklığın Etkisi.....	36
7.2.4. Adsorbent Derişiminin Etkisi	37
7.2.5. Adsorpsiyon Süresinin Etkisi.....	38
7.2.6. Adsorpsiyon Dengesinin Modellenmesi ve Model Sabitlerinin Bulunması	38

7.2.7. Adsorpsiyon Kinetik Sabitlerinin Bulunması.....	41
7.2.8. Termodinamik Sabitlerin Bulunması	44
7.3. Desorpsiyon	45
7.4. Sülfat Adsorplamış Kitosan Partikülle Bakır(II) Adsorpsiyonu	46
7.5. Diğer Anyonların Varlığında Kitosan Partikülle Sülfat Adsorpsiyonu.....	48
7.6. Kitosan Partikülle Sülfat Adsorpsiyonun Ticari Kitosan ve Kitinle Karşılaştırılması	48
7.7. FTIR Analizi.....	50
7.8. SEM Görüntüleri.....	51
8. SONUÇLAR VE TARTIŞILMASI	53
KAYNAKLAR.....	57
EK 1. TÜRBİDİMETRİK YÖNTEMLE SÜLFAT TAYİNİ:.....	60
ÖZGEÇMİŞ	62

SİMGELER

- A** Kütle aktarım için özgül yüzey alanı (cm^2/cm^3)
- b** Langmuir adsorpsiyon modelindeki adsorpsiyon sabiti (L/mg)
- C** Herhangi bir anda, adsorpsiyon ortamında adsorplanmadan kalan bileşen derişimi (mg/L)
- C₀** Başlangıç sülfat derişimi (mg/L)
- C_{ad}** Herhangi bir anda, adsorpsiyon ortamında adsorplanan bileşen derişimi (mg/L)
- C_{Cu0}** Başlangıç bakır(II) derişimi (mg/L)
- C_{den}** Dengede, adsorpsiyon ortamında adsorplanmadan kalan bileşen derişimi (mg/L)
- C_s** Herhangi bir t anındaki tanecik yüzeyindeki adsorplanan bileşen derişimi (mg/L)
- K_f** Freundlich adsorpsiyon sabiti ($\text{L}^{1/n} \text{mg}^{1-1/n} / \text{g}$)
- k_{1,ad}** Birinci derece kinetik model hız sabiti (1/dk)
- k_{2,ad}** İkinci derece kinetik model hız sabiti (g/mg.dk)
- n** Freundlich adsorpsiyon modelindeki adsorpsiyon derecesini gösteren sabit
- K_c^o** Standart termodinamik sabiti
- K_c'** Adsorpsiyon denge sabiti
- P.D.** Çözeltideki adsorbent derişimi (g/L)
- q** Herhangi bir andaki birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan bileşen miktarı (mg/g)
- q_{den}** Dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan bileşen miktarı (mg/g)

Q_{den,den} Deneysel olarak bulunan, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan bileşen miktarı (mg)

Q_{den,teo,F} Freundlich adsorpsiyon modeline göre hesaplanan dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan bileşen miktarı (mg/g)

Q_{den,teo,L} Langmuir adsorpsiyon modeline göre hesaplanan dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan bileşen miktarı (mg/g)

Q^o Langmuir adsorpsiyon modeline göre yüzeyde tam bir tabaka oluşturmak için, adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan bileşen miktarı (mg/g)

R İdeal gaz sabiti (j/mol K)

R² Korelasyon katsayısı

t Zaman (dk)

T Sıcaklık (°C)

ΔG^o Gibbs serbest enerji değişimi (kj/mol)

ΔH^o Entalpi değişimi (kj/mol)

ΔS^o Entropi değişimi (kj/molK)

1.GİRİŞ

Dünya nüfusunun ve tüketimin artışı, daha iyi olanı elde etme, daha konforlu yaşama ulaşabilme isteği üretimin ihtiyaçtan öte artışına neden olmuştur. Hızla gelişen sanayileşme ekolojik dengeleri bozan bir takım ciddi çevre sorunlarını da beraberinde getirmektedir. Ekolojik dengelerin bozulması zaman zaman doğal hayatı tehlikeye sokacak boyutlara ulaşmış, bu konuda acı deneyimler yaşanmıştır. İnsanlık kendi yaşamını devam ettirebilmek için çevre bilincini yaymak ve yeni teknolojik gelişmeler karşısında yeni arıtma teknolojileri geliştirmek zorundadır.

Ekolojik dengeleri olumsuz yönde etkileyen kirliliklerden bir tanesi de endüstriyel atıksulardır. Uygulanan yaptırımlar çerçevesinde işletmeler atıksularını çevreye zarar vermeyecek, belirlenen deşarj limitlerinin altında olacak şekilde arıtmak durumundadırlar. Ancak bu deşarj limitlerinin uygulanmasıyla var olan arıtma teknolojileri yetersiz kalmakta, yeni teknolojilerin geliştirilmesi bir zorunluluk haline gelmektedir.

Akümülatör sanayi, deri ve kağıt endüstrisi, gübre üretimi, metal işleme sanayi, petrol rafinerisi, tekstil ve patlayıcı madde endüstrisinde oldukça fazla miktarda kullanılan sülfat, endüstriyel atıksularda görülen kirlenici parametreler arasında önemli sıralarda yer almaktadır. Yüzey sularındaki sülfat konsantrasyonu genellikle 10mg/L ila 80mg/L arasında değişir. Ancak bu değerler sanayi bölgelerine yakın yerlerde litre başına binlerce miligram değerlerine ulaşabilmektedir

Sülfat arıtma konusunda iyon değiştirme, iyon seçici membran prosesi, biyolojik indirgeme ve adsorpsiyon gibi birçok yöntem tanımlanmıştır. Adsorpsiyon yöntemi, uygulama kolaylığı, düşük maliyeti ve arıtma teknolojisi olarak uygulanabilir olması dolayısıyla sülfat arıtılması konusunda en uygun yöntemlerden biri olarak ele alınabilir. Adsorpsiyon prosesinde uygun adsorbent seçimi çok önemli bir parametredir. Bu tez çalışmasında da uygun adsorbent olarak kitosanın çapraz bağlanmasıyla elde edilen kitosan partiküller adsorbent olarak seçilmiştir. Kitosanın ağır metal adsorpsiyonunda kullanılması hakkındaki çalışmalara oldukça sık rastlanırken, sülfat adsorpsiyonunda adsorbent olarak kitosan partikül kullanımı uygulanan yeni bir yaklaşımdır.

2. TEMEL BİLGİLER

2.1. Su Kirliliği

Dünyada nüfusun artması ve endüstrinin gelişmesi ile suyun yerküre üzerindeki doğal yapısı istenilmeyen yönde bozulmaktadır. Su kirliliği, kaynak suyu veya herhangi bir doğal suyun fiziksel kimyasal biyolojik veya radyoaktif katkılarla etkilenmesinden doğar, suyun kalitesini kötüleştirebilecek miktar ya da konsantrasyonlarda suya, kanalizasyon suyunun, endüstriyel ve tarımsal faaliyetler sonucu oluşan atıkların, diğer zararlı ve istenmeyen maddelerin ilave edilmesiyle su kirlenir. İnsan ve hayvan sağlığını, bitki büyümesini tehdit edici olarak suyun özelliği bozulur. Canlıların yaşamasını zorlaştıracak, ekosistem dengesini bozacak her şey doğrudan veya dolaylı su kirliliği olarak karsımıza çıkar. Su ortamına, insanlar tarafından madde veya enerji aktarımıyla su kirlenir. Yani enerji ve madde değişimi kirlenmeye neden olur. İnsan faaliyetleri ile su devamlı olarak kirletilir. İnsan ve hayvan atıkları suyu biyolojik olarak kirletir.

Suyun kirlenmesinde en önemli etken suyun çözücü özelliğidir. Suyun çözücü özelliği maddenin yapısına bağlıdır. Su çoğu iyonik maddeleri, şeker, üre, alkol gibi organik maddeleri çok çözerken yağları, hidrokarbonları ve bazı tuzları çözmez. Su çevrimi sırasında da suyun özelliği değişir. Örneğin yağmur suyu atmosferdeki gazlardan başka havadaki toz ve diğer maddeleri çözmesi sonucu Na^+ , K^+ , Mg^{+2} gibi katyonların yanı sıra Cl , SO_4^{-2} , HCO_3^- anyonları da içerir. Yer altı ve kaynak suları ise geçtiği jeolojik ve kimyasal yapıya göre bu katyon ve anyonlara ek olarak daha birçok madde içerebilir [1].

Su her kullanım alanı için o amaca uygun olmalıdır. Örnek olarak içme suyu toksik elementler, mikroorganizmalar ve mikroplar içermemeli içerisinde fenol, organik klor bileşikler gibi maddeler, nitrit, nitrat, amonyum, sülfür gibi anyonlar bulunmamalıdır, buna karşılık içinde çözünmüş oksijen, alkali ve toprak alkali elementleri iyonlarından az miktarda bulunmalıdır. Her bir kullanım alanı için sularda aranan özellikler o kullanım alanı için su kriteri olarak belirlenmiştir.

2.1.1. Su Kirliliğinin Kaynakları

Kirletici unsurların toplam üç kaynaktan oluştuğu kabul edilmektedir.

- Tarımsal faaliyetler
- Endüstri işlem ve atıklar
- Evsel Atıklar

Şeklinde sıralanabilir.

Tarımsal çalışmaların gereği olarak bitki hastalıkları ile mücadele amacıyla uygulanan Pestisitlerin, verimin artması için toprağa verilen kimyasal gübrelerin ve otlaklardan oluşan yüzey akısı, erozyon ve toprağın sürülmesi sonucu oluşan toz toprak hayvan gübresi, hayvan ve bitki atığı ve saman dahil olmak üzere her türlü tarımsal çalışma sonucu meydana gelen katı ve sıvı atıkların sebep olduğu kirlilik Tarımsal Kirlilik olarak tanımlanmaktadır.

Endüstrinin sebep olduğu kirlilik, sularda organik ve anorganik maddelerin bulunmasıyla meydana gelen kirliliktir. En çok karşılaşılan tipi ise proteinler, yağlar, gıda maddeleri ve karbonhidratlar nedeni ile oluşur (Organik kirlilik). Zambak ve jelatin imal eden fabrikaların atıklarında, mezbahaların atık sularında oldukça fazla protein bulunmakta, kağıt ve tekstil fabrikalarının atıklarında ise fazla miktarda karbonhidrat bulunmaktadır. Sentetik deterjanlar da kimyasal kirliliğe sebep olan maddeler arasındadır. Az miktarda bulunmaları halinde dahi sularda köpük meydana getirdiklerinden suyun havalanmasını önler, arıtma sistemlerinin randımanını düşürürler.

Fiziksel kirlenme suyun rengi, bulanıklığı, sıcaklığı gibi özelliklere etki eden kirlilik tipidir. Termal kirlenme ise, fiziksel kirlenmenin diğer bir tipi olup, son senelerde daha yaygın bir duruma gelme özelliğini göstermektedir. Bilindiği gibi termal enerji üreten istasyonlar, oldukça fazla miktarda soğutma suyuna ihtiyaç duyarlar. Bu istasyondan çıkan sular, göllerin ve akarsuların sıcaklıklarını yükseltmekte, çevre koşullarını değiştirmektedir. Bunun sonucu olarak da su, bitki ve hayvan hayatını etkilemektedir [2].

Sularda patojenik bakteri, mantar, alg, patojenik protozoa vb. bulunması ile meydana gelen kirlilik tipi ise biyolojik kirliliktir. Diğer bir deyişle suların tifo, kolera, amipli dizanteri vb. çeşitli hastalıklar yapan organizmalarla kirlenmesidir.

Evsel atık sularından meydana gelen kirliliğin iki önemli kaynağı kanalizasyon atıkları ve çöplerdir. Bulaşıcı hastalık tehlikesi şehirleri, kapalı kanalizasyon

sistemine zorlarken yine şehirdeki su sistemleri ile kanalizasyon arasında bir bağlantı göze çarpmaktadır. Kanalizasyon sistemine verilen pis suların boşaltılmaları genellikle akarsulara, göllere denizlere yapıldığından şehir atık suları önemli bir kirlilik sebebi olmaktadır.

2.2. Dünya Sağlık Örgütüne Göre Sularda Kirletici Etki Yapabilecek Unsurlar

Sularda kirletici etki gösterebilecek unsurlar Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) sınıflandırmaları göz önünde tutularak 9 kategoride incelenebilir.

- Organik Kirleticiler
- Salgın hastalıklara neden olan kirleticiler (mikroorganizmalar)
- Bitkilerin Anormal büyümesine neden olan kirleticiler
- Zirai mücadele ilaçları
- Sentetik organik kirleticiler
- İnorganik kirleticiler
- Sediment kökenli kirleticiler
- Radyoaktif kirleticiler
- Atık ısının meydana getirdiği kirlenmeler [3].

3. ATIK SULAR

3.1. Atık Suların Sınıflandırılması

3.1.1. Evsel Atıklar

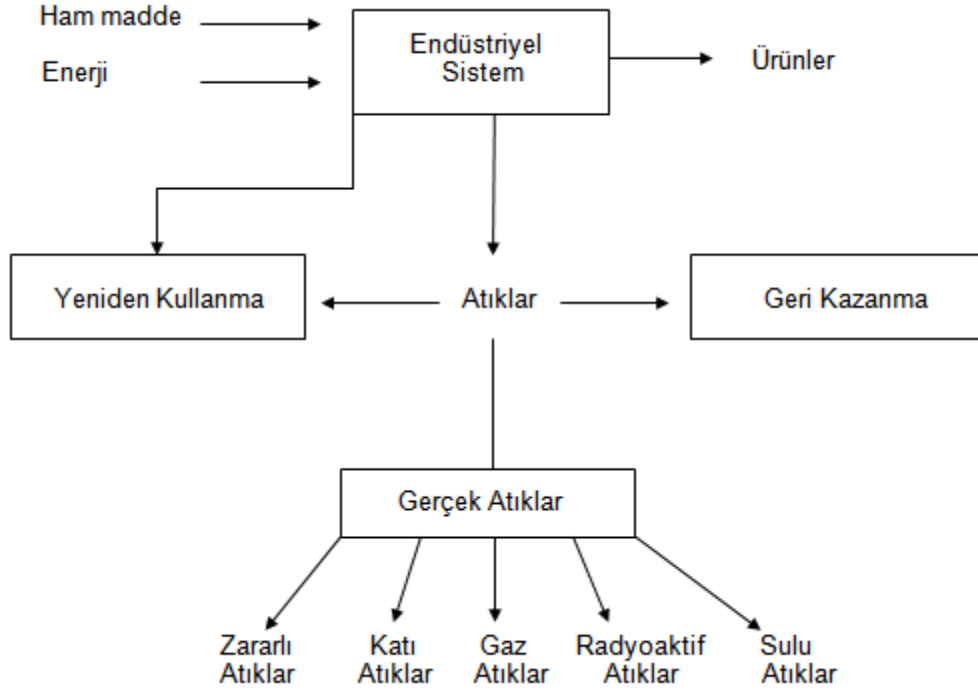
Evlerde çeşitli amaçla kullandığımız atık sular, evsel atık sulardır. Bulaşık makinelerinden, çamaşır makinelerinden, su yumuşatıcılarından, yemek atıklarından, mutfak lavabolarından, tuvaletlerden, çamaşırhanelerden akıtılan sularda, evsel atık suları oluşturmaktadır [4].

Tablo 3.1. Evsel Atık Sularda Bulunan Fiziksel Kimyasal ve Biyolojik Bileşenler

FİZİKSEL	KİMYASAL	BİYOLOJİK
Katılar Sıcaklık Renk Koku	ORGANİKLER Proteinler Karbonhidratlar Yağlar ANORGANİKLER pH Klor Alkalinite Azot Fosfor Ağır Metaller GAZLAR Hidrojen sülfid Metan	Bitki ve Hayvan kalıntıları Zararlı Mikroorganizmalar

3.1.2. Endüstri Atık Suları

Tekdüze bir sanayi atık suyundan söz edilemez. Her bir sanayi türüne göre atık suyun kirlilik durumu ve içeri çok değişiklik gösterir. Bir demir çelik işletmesiyle, tekstil, mobilya, kağıt, bakır sanayilerinin atık suları farklı olur. Maden işletmeciliğinde de metaller zenginleştirilir, arıtılır. Endüstriyel sistem ve bu sistemden en genel halde kaynaklanan atık türleri:



Şekil 3.1. Endüstriyel Sistem ve Atıklar

Atık sular, fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere üç tür kirlilik gösteriler. Suyun fiziksel özelliklerinin değişmesi (renk, koku, tat, bulanıklık, sıcaklık, pH v.s) fiziksel kirliliğine neden olur. Sıcaklık ve pH, nehirler ve göllerdeki bitkisel ve biyolojik hayatı etkileyen önemli parametrelerdendir. Yüksek sıcaklıkta çevreye bırakılan atık su, karıştığı nehir suyunun sıcaklığının doğal olarak arttıracaktır. Oksijenin yüksek sıcaklıkta, sudaki çözünürlüğü azalacağından, nehir suyundaki biyolojik oksijen, biyolojik hayat için yetersiz kalacaktır. Zamanla suda birikime sebep olan kursun, cıva gibi ağır metaller, biyolojik yolla parçalanabilen organik maddeler ve inorganik atıklar atık suda kimyasal kirlilik yapar. Kimyasal kirlilik, genellikle sanayi atıklarının arıtımsız olarak sulara verilmesi sonucunda oluşur. Bazı endüstriyel atık sulardaki dayanıklı kirleticiler, alıcı su ortamında birikme, canlıların dokularında yoğunlaşma ve belli sınırlar üstünde canlılar üzerinde doğrudan toksik etki etme özelliklerine sahiptirler. Ayrıca endüstriyel atık suların sebep olduğu kirlenmelerde ekolojik denge bozulmasına daha çok rastlanmakta ve bu bozunma çoğunlukla geri dönüşü olmayan bir nitelik taşımaktadır.

3.2. Atık Su Parametreleri

Atık su özellikleri fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak gruplandırılabilirler. Bu özellikleri gösteren parametreler şunlardır.

3.2.1. Fiziksel Parametreler

Atık suda bulunan katı maddelerin derişimi, suyun sıcaklığı, pH değeri, kokusu, rengi ve bulanıklığı atık suyun en önemli fiziksel parametrelerini oluşturur. Atık suda bulunan toplam katı madde, çökebilir katıları, askıda katılan ve çözülmüş katıları içerir. Askıda katılar kaba kirleticilerin göstergesi olup basit fiziksel arıtım yöntemleri ile arıtılabilirler. Çökebilir katılar, yer çekimi etkisi ile çöker ve atık suyun filtrelerden süzülmesi esnasında filtre üzerinde tutunurlar. Çözülmüş maddeler ise atık suların filtreden geçirilmesinden sonra atık sularda kalan maddelerdir. Sıcaklık ve pH nehirlerde ve göllerdeki bitkisel ve biyolojik hayatı etkileyen önemli parametrelerdir. Bu iki parametre, çözülmüş oksijen ve biyolojik oksijen ihtiyacı gibi birçok kalite parametresinin değerini belirleyici rol oynar. Koku ölçümü insanın koku alma hassasiyetine bağlı bir parametredir. Taze kullanılmış sular hoş olmayan küf kokuludur. Başka kokular endüstri atıklarının veya septik ev atıklarının suya karıştığına göstergesidir. Suyun bulanıklık derecesi (türbiditesi), çok güvenilir olmakla beraber suyun içerdiği katı maddenin derişimi hakkında bilgi verebilir. Bulanıklık derecesi, sudaki katıların belli şiddetteki ışığı absorbe etme derecesi veya ışığı dağıtma derecesi cinsinden ifade edilir. Suyun içindeki askıda kolloidal katıların suya verdiği renge "zahiri renk" denir ve bu renk genellikle gridir. Atık sularda görülen diğer renkler suya endüstriyel atıkların katıldığına göstergesidir.

3.2.2. Kimyasal Parametreler

Atık suyun kimyasal özelliklerini, içerdiği çözülmüş organik maddeler, toksik madde azotlu ve fosforlu maddeler belirler. Atık sularda biyolojik olarak bozunabilen organik maddeler üç grupta toplanırlar:

- Proteinler (yüksek moleköl ağırlıklı aminoasitler)
- Karbonhidratlar (seker, nişasta, selüloz)
- Lipitler (sıvı ve katı yağlar)

Tipik bir evsel atık suyun organik kısmı, %40-60 protein, %25-30 karbonhidrat ve %15-20 lipid içerir. Atık suyun içerdığı organik maddeler BOİ(Biyolojik Oksijen İhtiyacı), KOİ(Kimyasal Oksijen İhtiyacı), TOİ(Toplam Oksijen İhtiyacı), TOK(Toplam Organik Karbon) gibi kimyasal parametreler cinsinden ifade edilir. Atık suların içerdığı inorganik bileşikler: toksik olmayıp, ancak çok yüksek dozlarda kirletici olarak düşünülebilirler. Kum, çakıl ve mineral tuzlar inorganik katılar arasında sayılırlar. Fenol ve türevleri önemli kirleticilerdendir. Zehirleyici etkiye sahip olmaları nedeni ile biyolojik bozunmayı kısıtlandırmaktadırlar. Ayrıca sularda kötü tat ve kokmaya neden olurlar. Ayrıca atık sularda çeşitli derişimlerde çözülmüş gazlar da bulunur. Oksijen yüzey havalanma sonucu suya geçer ve atık su arıtımında çözülmüş oksijen miktarı önemli bir kimyasal parametredir.

3.2.3. Biyolojik Parametreler

İçme ve kullanma suyunun güvenilir olup olmadığını ve kalite kriterini sağlayıp sağlamadığını kontrol etmek için bakteriyolojik testler yapılır. Sularda bulunabilecek tek hücreli veya çok hücreli patojenik organizmaların miktarı bu testlerle belirlenir. En çok rastlanan patojen türleri koli basili ve streptokoktur. Sağlığa zarar vermeden suyun kullanılabilmesi açısından bu ölçümler büyük bir önem taşır.

3.3. Atıksu Kalite Kriterleri ve Standartları

Suyun kullanılacağı yere ve amaca göre kalite kriterlerinin belirlenmesi gerekir. Kalite kriteri kavramının standart kavramı ile karıştırılmaması gerekir. Kriterler herhangi bir amaç için kullanılacak suyun, o amaca uygun olup olmadığını standartlar ise kullanıldıktan sonra çevreye bırakılacak suyun özelliklerinin detaylı olarak tarifidir.

Büyük nüfuslu yerleşim alanlarının ve endüstrinin yoğun olduğu bölgelerdeki fabrika sularının, arıtım tesislerinden geçirildikten sonra çevreye bırakılması gereklidir. Ayrıca atıksuyun karışacağı dere, nehir, göl veya denizdeki seyreltilme derecesi ve atıksuyun karıştığı su kaynağının ne amaçla kullanılacağı da standartlar getirilmesi gereken faktörlerdendir.

Kalite kriterini saptamak için gerekli olan parametre sayısı ve bu parametrelerin alt ve üst limitleri suyun kullanılacağı amaca göre belirlenir.

25687 sayılı, 31 Aralık 2004 tarihli Resmi Gazetede yayımlanan “Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği” 2872 sayılı Çevre Kanununa uygun olarak hazırlanmış olup, amacı ülkenin yeraltı ve yer üstü su kaynaklarını potansiyelinin her türlü kullanım amacıyla korunması, en iyi biçimde kullanımının sağlanması ve su kirlenmesinin önlenmesi ile su kirliliğinin kontrolü esaslarının belirlenmesi için gerekli olan hukuki ve teknik esasları ortaya koymaktadır. Bu yönetmelikte kıta içi su kaynakları ile atıksuların organik, inorganik, fiziksel ve kimyasal parametrelerinin sınır değerleri verilmiştir [5].

Karalarda bütün yapay ve doğal yer altı ve yüzeysel sulara, denizle bağlantısı olan su kaynaklarında ise tatlı su sınır noktasına kadar olan sulara kıta içi su kaynağı denilmektedir. Bu sular kalitesine göre dört sınıfa ayrılmaktadır;

Sınıf 1 : Yüksek kaliteli su

Sınıf 2 : Az kirlenmiş su

Sınıf 3 : Kirli su

Sınıf 4 : Çok kirlenmiş su

Çizelge 3.1. Kıta içi su kaynaklarının sınıflarına göre kriterler

SU KALİTE PARAMETRELERİ	SU KALİTE SINIFLARI			
	I	II	III	IV
A) Fiziksel ve inorganik-kimyasal parametreler				
1) Sıcaklık (°C)				
2) pH	25	25	30	>30
3) Çözünmüş oksijen (mg O ₂ /L) ^a	6.5-	6.6-	6.0-	6.0-
4) Oksijen doygunluğu (%) ^a	8.5	8.5	9.0	9.0
5) Klorür iyonu (mg Cl ⁻ /L)	8	6	3	<3
6) Sülfat iyonu (mg SO ₄ ⁻ /L)	90	70	40	<40
7) Amonyum azotu (mg NH ₄ ⁺ -N/L)	25	200	400 ^b	>400
8) Nitrit azotu (mg NO ₂ ⁻ -N/L)	200	200	400	>400
9) Nitrat azotu (mg NO ₃ ⁻ -N/L)	0.2	1	2	>2
10) Toplam fosfor (mg P/L)	0.002	0.01	0.05	>0.05
11) Toplam çözünmüş madde (mg/lit)	5	10	20	>20
12) Renk (Pt-Co birimi)	0.02	0.16	0.65	>0.65
13) Sodyum (mg Na ⁺ /lit)	500	1500	5000	>5000
B) Organik parametreler	5	50	300	>300
1) Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) (mg/lit)	125	125	250	>250
2) Biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ) (mg/lit)				
3) Toplam organik karbon (mg/lit) >12	25	50	70	>70
4) Toplam kjeldahl-azotu (mg/lit)	4	8	20	>20
5) Yağ ve gres (mg/lit)	5	8	12	>12
6) Metilen mavisi ile reaksiyon veren yüzey aktif maddeleri (MBAS) (mg/lit)	0.5	1.5	5	>5
7) Fenolik maddeler (uçucu)	0.02	0.3	0.5	>0.5
8) Mineral yağlar ve türevleri (mg/lit)	0.05	0.2	1	>1.5
9) Toplam pestisid (mg/lit)	0.002	0.01	0.1	>0.1
C) İnorganik kirlenme parametreleri				
1) Civa (µg Hg/lit)	0.02	0.1	0.5	>0.5
	0.001	0.01	0.1	>0.1
2) Kadmiyum (µg Cd/lit)				
3) Kurşun (µg Pb/lit)	0.1	0.5	2	>2
4) Arsenik (µg As/lit)	3	5	10	>10

5) Bakır ($\mu\text{g Cu/lit}$)	10	20	50	>50
6) Krom (toplam) ($\mu\text{g Cr/lit}$)	20	50	100	>100
7) Krom ($\mu\text{g Cr+6/lit}$)	20	50	200	>200
8) Kobalt ($\mu\text{g Co/lit}$)	20	50	200	>200
9)Nikel($\mu\text{g Ni/lit}$)	0	20	50	>50
10) Çinko ($\mu\text{g Zn/lit}$)	10	20	200	>200
11) Siyanür (toplam) ($\mu\text{g CN/lit}$)	20	50	200	>200
12)Florür ($\mu\text{g F- / lit}$)	200	500	2000	>2000
13) Serbest klor ($\mu\text{g Cl}_2/\text{lit}$)	10	50	100	>100
14) Sülfür ($\mu\text{g S}^{-2} / \text{lit}$)	1000	1500	2000	>2000
15) Demir ($\mu\text{g Fe/lit}$)	10	10	50	>50
16) Mangan ($\mu\text{g, Mn/lit}$)	2	2	10	>10
17) Bor ($\mu\text{g B/lit}$)	300	1000	5000	>500
18) Selenyum ($\mu\text{g Se/lit}$)	100	500	3000	>3000
19) Baryum ($\mu\text{g Ba/lit}$)	1000 ^e	1000 ^e	1000 ^e	>1000
20) Alüminyum ($\mu\text{g Al/lit}$)	10	10	20	>20
21) Radyoaktivite (pCi/lit)	1000	2000	2000	>2000
alfa-aktivitesi	1	10	10	>10
beta-aktivitesi	10	100	100	>100

3.4. Atıksuların Arıtma Yöntemleri

Atıksu arıtımı, çeşitli kullanımlar sonucu oluşan atıksuların deşarj edildikleri alıcı ortamın fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik ve ekolojik özelliklerini değiştirmeyecek hale getirmek için uygulanan fiziksel kimyasal ve biyolojik proseslerin birini ya da birkaçını kapsamaktadır[6].

3.4.1. Fiziksel Arıtım Yöntemleri

Fiziksel arıtım yöntemleri atıksuda bulunan askıda kolloidal tanecikler ve diğer iri katı maddeleri sudan ayırarak, ileriki proseslere, arıtılmak üzere hazırlayan yöntemlerdir.

- ❖ **Izgara ve Elekler:** Fiziksel Genel olarak arıtmada ilk rastlanan temel işlem elemedir. Eleme, kaba ve çökebilir katı parçaların engel oluşturma suretiyle alıkonma işlemidir.
- ❖ **Kum tutucular:** Atık su arıtma tesislerinde kum tutma işlemi atıksudan kum, çakıl, cam, metal ve bazı maddeleri ayırmak için yapılır.
- ❖ **Dengeleme:** Atık su arıtma tesislerinde atık su debileri genellikle sabit değildir. Debi dengeleme işleminin amacı bu değişikliklerden meydana gelen çeşitlilik durumlarını sabitleştirmek mansap tarafındaki ekipmanlara düzenli ve kararlı bir akış sağlamaktır.
- ❖ **Çökeltme ve Berraklaştırma:** Çökeltme ve berraklaştırma işlemleri aynı fiziksel ilkenin, çöktürme (veya sedimentasyon) işleminin uygulamaları olup, katı partiküllerin dibe çökerek berrak sıvı fazdan ayrılması esasına dayanır.
- ❖ **Yüzdürme (Flotasyon):** Sudaki hafif batmayan ince veya kaba askıda katı maddelerin, örn. askıda organik veya inorganik bileşiklerin ve yağ cinsi maddelerin, mikroskopik gaz kabarcıkları vasıtasıyla (bubbles) yüze kadar getirilip, sıyırıcılar vasıtasıyla yüzen tabakayı, alttaki su tabakasından ayırmaktır.

3.4.2. Biyolojik Arıtım Yöntemleri

Kendi ağırlığıyla çökeltmeyen asılı ya da koloidal taneciklerin çözünmüş organik maddelerin mikroorganizmalar tarafından giderilmesi sağlanır. Mikroorganizmalar bu maddeleri aerobik koşullarda besin ve enerji kaynağı olarak kullanır.

3.4.3. Kimyasal Arıtım Yöntemleri:

Kimyasal arıtım atık sudaki bileşiklerin kimyasal yapısını değiştirerek onları arıtmaya yarar. Fiziksel arıtım yöntemleri sonrası uzaklaştırılmamış, suda çözünmüş halde bulunan kirleticilerin giderilmesinde kullanılan yöntemlerdir.

- ❖ **pH ve Nötralizasyon:** Endüstriyel atıksular kullanılan prosese göre asidik veya bazik karakter gösterir. Bu atıklara boşaltım işlemi yapılmadan ya da diğer arıtım yöntemleri kullanılmadan önce nötralizasyon işlemi yapılması gerekir.
- ❖ **Pıhtılaştırma ve Topraklaştırma:** Çökeltme yöntemleri ile çökeltmeyen 10^{-7} - 10^{-9} cm parçacık büyüklüğünde bulanıklığa neden olan tanecikler alüminyum sülfat ve demir tuzları kullanılarak atık sudan uzaklaştırılır.

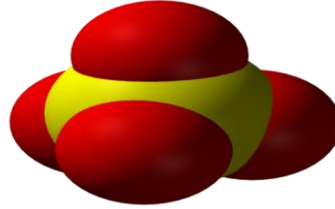
- ❖ **Yumaklaştırma:** Hızlı karıştırma sonrası yüzey yükleri en aza indirgenen ve aralarında itici güç bulunmayan parçacıkların bir araya getirililerek, daha büyük tanecikler oluşturmaları yumaklaştırma tankında gerçekleştirilir.
- ❖ **Kimyasal Çöktürme:** Fiziksel arıtım sistemlerinde giderilemeyen askıda katı maddelerin kimyasal maddeler yardımıyla çöktürülmesi işlemidir.

Aktif karbon adsorpsiyonu, iyon değişimi, çözücü ekstraksiyonu, ters osmoz, elektrodializ, kimyasal indirgenme, yükseltgenme gibi fizikokimyasal yöntemler suların ileri düzey arıtılması için kullanılan diğer yöntemlerdir [7].

3.5. Sülfat

3.5.1. Sülfat Hakkında Temel Bilgiler

Sülfat, inorganik kimyada sülfürik asitin bir tuzudur. Sülfat iyonu poliatomik bir anyondur. Ampirik formül'ü SO_4^{-2} 'dir ve moleküler ağırlığı 96,06 daltondur. Bir sülfür atomu ve bunu tetrahedral yapıda çevreleyen dört ekivalanoksijen atomundan oluşur. Dimetil sülfat gibi organik sülfatlar, kovalent bileşiklerdir ve sülfürik asitin esterleridir [8]



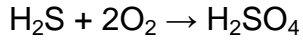
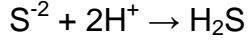
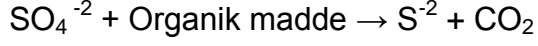
Şekil.3.5.1. Sülfat iyonunun yapısı

3.5.2. Sülfat Kirliliği İçeren Atıksular ve Arıtım Yöntemleri

Sülfat doğal sularda aşırı miktarda olduğu zaman insan sağlığı üzerine müshil etkisi göstermektedir. 500 mg/L'nin üstündeki konsantrasyonlarda suya tuzlu tat veren sülfat, 1000 mg/L'nin üstünde ise müshil etkisi göstermektedir. Bu nedenle Dünya Sağlık Örgütü (WHO) içme sularındaki sülfat konsantrasyonunu 500 mg/L üst limitle sınırlandırmıştır. Amerikan Çevre Koruma Ajansı (EPA) ise bu değeri 250 mg/L olarak belirlemiştir. Türkiye Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Tablo 1'e göre 1. Sınıf sulardaki sülfat konsantrasyonu 200 mg/L değerini aşmamalıdır.

Sülfatın insan ve çevre sağlığı üzerine olumsuz etkileri olduğu kadar endüstriyel amaçlı sularda da olumsuz etkilere neden olur. Endüstriyel atık suların iletildikleri

beton kanallarda, anaerobik koşullarda bakterilerin etkisi ile sülfat hidrojen sülfüre indirgenir ve oluşan H₂S okside olarak rutubetle beraber H₂SO₄ meydana getirir[9]. Böylece beton boruların korozyonuna neden olur. Ayrıca H₂S varlığından dolayı düşük pH' larda kokuya neden olur. Reaksiyonlar şöyle gerçekleşir:



Endüstriyel proseslerde kullanılan sudaki sülfat, kazan taşı oluşumuna neden olur. Buhar kazanlarının iç cidarlarında zamanla katı, sağlam ve sıkıca bağlanmış birikimler meydana gelir.

Çizelge 3.2. Atıksuların kanalizasyon şebekesine deşarj yönetmeliğinden bazı parametreler [9].

Parametreler	Kanalizasyon sistemleri tam arıtma ile sonuçlanan atıksu altyapı tesislerinde (mg/L)	Kanalizasyon sistemleri derin deniz deşarjı ile sonuçlanan atıksu altyapı tesislerinde (mg/L)
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)	1000	600
Askıda katı madde (AKM)	500	350
Sülfat (SO ₄ ²⁻)	1700	1700
Toplam sülfür (S)	2	2
pH	6,5-10	6-10

3.5.3. Atıksularda Sülfat Kirliliğinin Azaltılması

Atıksularda kirlilik yapan parametrelerin azaltılması için öncelikle kaynağında atık minimizasyonu yapılmalıdır[11]. Sülfat atığının minimizasyonu, öncelik sırasıyla, sülfat içermeyen maddelerin kullanılması ya da sülfat içeren maddenin daha az kullanılması, sülfatlı suyun geri kazanılması ve daha sonra arıtma tekniklerinin kullanılması şeklinde olmalıdır[12]. Literatürde mevcut sülfat arıtma teknikleri aşağıda incelenmiştir.

❖ İyon Değişirme Yöntemi

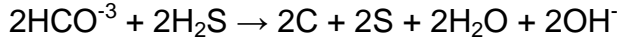
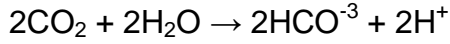
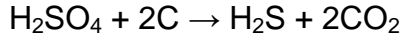
Sülfat anyonları anyon değiştirici reçinelerdeki hidroksil iyonları ile yer değiştirerek anyon değiştiricide tutunmuş olurlar. İyon değiştiricilerin yatırım ve işletme maliyetleri oldukça yüksektir. Bu nedenle büyük hacimler için uygulanması güçtür. Arıtma teknolojisi açısından bakıldığında ise rejenerasyon sonucu ortaya çıkan yıkama suyu, oldukça yüksek konsantrasyonlarda sülfat içeren yeni bir atıksu olacaktır. Ancak bu yeni atıksu çok daha küçük hacimli ve konsantre olacağından farklı yöntemlerle arıtılması daha kolay olabilir. İyon değiştirme yöntemi bir ayırma prosesi olarak oldukça anlamlı ve etkili olabilir ancak yüksek konsantrasyonlarda kirlilik barındıran endüstriyel atıksuların arıtımında uygulanabilirliği oldukça düşüktür. Bu yöntem endüstriyel atıksuların arıtımı amacıyla uygulandığında, iyon değiştirici kolonları çok kısa sürede doygunluğa ulaşır ve rejener edilmesi veya değiştirilmesi gerekir[12,13].

❖ Membran Prosesleri ile Ayırma

Membran prosesiyle ayırma tekniğinde, sülfat yarı geçirgen membranlar aracılığıyla sudan uzaklaştırılır. Burada yürütücü kuvvet olarak konsantrasyon farkı kullanılır[14]. İyon değiştiricilere benzer şekilde atıksulara uygulandığında, sudaki organik kirlilikler nedeniyle, membranlar çok kısa sürede tıkanır ve değiştirilmeleri gerekir.

❖ Biyolojik Yöntem

Bu yöntem, yüksek konsantrasyonlarda sülfat içeren atıksuların arıtılmasında elverişli olduğu gibi biyolojik yöntemle elementel sülfürün ve suyun geri kazanılması da mümkündür. Biyolojik yöntemde sülfat anaerobik koşullarda sülfat indirgeyici bakteriler tarafından (*desulfovibrio desulfuricans* gibi bakteriler) hidrojen sülfüre indirgenir. H₂S de ya fotosentetik yeşil-mor sülfür bakterileri tarafından biyokimyasal ya da kısmi kimyasal oksidasyon ile elementel sülfüre dönüşür.



Biyolojik indirgenme, atıksulardan sülfatın uzaklaştırılmasında verimli bir yöntem olsa da anaerobik koşullarda çalışmanın zorluğu, işlem sırasında açığa çıkan ve son derece zararlı bir gaz olan hidrojen sülfürün kontrolü bu yöntemi uygulamakta karşılaşılan güçlükler arasında sayılabilir[15].

❖ Kimyasal çöktürme yöntemi

Bu yöntemde sülfat iyonlarının çözünürlüğü düşük bileşikler meydana getirerek çöktürülmesi sağlanır. Kimyasal olarak sülfat çöktürülmesinde çöktürme ajanı olarak genelde baryum ve kalsiyum tuzları kullanılmaktadır. Doğada az bulunan baryum tuzları kalsiyum tuzlarına göre çok daha pahalıdır[16]. Ayrıca, bir ağır metal olan baryumun insan ve çevre sağlığına zararları dikkate alındığında atıksulardaki sülfatın kalsiyum sülfat şeklinde çöktürülmesi çok daha uygundur. Kalsiyum tuzlarıyla yapılan sülfat çöktürmesindeki problem, kalsiyum sülfatın çözünürlüğünün yüksek olmasıdır.

3.6. Adsorpsiyon

Bir iyonun ya da molekülün, başka bir fazın yüzeyinde ya da boşluklarında yoğunlaşmasına, yani, birikmesine adsorplama denir. Birikim gösteren maddeye adsorbat, adsorplayan katıya da adsorbant denir. Sıvıların, bir katının yüzeyindeki mikro çatlaklarda ve gözeneklerde yoğunlaşmasına kılcal adsorblama denir. Çözelti içerisindeki kirleticinin adsorplanması, adsorbe olacak maddenin çözelti içerisindeki konsantrasyonuna bağlıdır. Bunun yanında sıcaklık, pH, adsorbant madde miktarı, karışım hızı gibi etkenler de adsorblama olayını etkileyen faktörlerden bazılarıdır[17].

3.6.1 Adsorplama Türleri

Adsorplama tipinin belirlenmesinde etkili olan faktörler, elektriksel çekim, Van der Waals etkileşmesi ve kimyasal yapıdır. Adsorbant ve adsorbat arasındaki etkileşmeye bakarak, adsorblama tipinin değişim, fiziksel veya kimyasal olduğundan bahsedilebilir.

3.6.2. Değişim Adsorplaması

Değişim adsorplaması, iyon değiştirmeye dayanan adsorblama tipidir. Adından da anlaşılacağı gibi, bir maddenin iyonlarının, diğer maddenin yüzeyindeki yüklü alanlara doğru elektrostatik çekim sonucu birikmesidir. Değişim adsorblaması, adsorbat ile adsorbant yüzeyi arasındaki elektriksel çekim kuvvetinden dolayı gerçekleştiği için elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük boyutlu iyonlar daha iyi adsorbe olurlar.

3.6.3. Fiziksel Adsorplama

Fiziksel adsorplama, adsorplanan madde ile adsorplayan madde arasındaki Van der Waals etkileşmesinden kaynaklanır. Van der Waals kuvveti, birbiri ile kimyasal bir reaksiyona girmeyen atomlar için çekici bir kuvvettir. Adsorbe olan molekül, katı yüzeyinin belirli bir yerine bağlanmamıştır ve yüzey üzerinde hareketli durumdadır. Bu kuvvetler uzun mesafede etkili olmalarına rağmen zayıftırlar. Bu nedenle, fiziksel adsorblamada, adsorbant yüzeyine bağlanan molekülün ya da iyonun yapısı değişmez ve adsorblama geri dönüşümlüdür[17, 18].

3.6.4. Kimyasal Adsorplama

Kimyasal adsorplamada, adsorbant ile adsorbat arasında kimyasal bağlanma olur. Bu bağ genelde kovalent bağlıdır. Kimyasal adsorblama genelde yüksek sıcaklıklarda meydana gelir ve yüzeyde moleküllerin bağlanacağı yer kalmayınca adsorblama durur. Genelde tersinir bir adsorblama çeşidi değildir [19].

3.6.5. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

pH: Adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Hidranyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorbe olduklarından, diğer iyonların adsorpsiyonunda çözelti pH'ı etkilidir. Ayrıca asidik ve bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler.

Sıcaklık: Adsorpsiyon işlemi genellikle ısı veren bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar. Açığa çıkan ısının genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalizasyon ısıları mertebesinde,

kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısısı mertebesinde olduğu bilinmektedir.

Yüzey alanı: Adsorpsiyon bir yüzey işleminin olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır.

Çözünen maddenin cinsi ve özellikleri: Çözünen maddenin çözünürlüğü, adsorpsiyon dengesi için kontrol edici bir faktördür. Genel olarak, çözünen maddenin adsorpsiyon hızı ile, sıvı fazdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Bu "Lundelius" kuralıdır. Çözünürlük arttıkça çözücü-çözünen bağı kuvvetlenir, adsorpsiyon derecesi azalır. Çoğu zaman, herhangi bir organik bileşimin zincir uzunluğu arttıkça suda çözünürlüğü azalır. Çünkü, karbon sayısı arttıkça, bileşik hidrokarbona daha fazla benzer. Bu, çözünen cinsi ve adsorpsiyon arasındaki bağıntıyı belirten ikinci temel ifadedir. (Traube Kuralı). Hidrokarbon yapı ağır bastıkça da çözünenin hidrofob özelliği artar. Hidrofob maddeler tercihli olarak adsorplanır. İyonlaşma arttıkça, adsorpsiyon azalır. Yüklü türler için adsorpsiyon minimum, nötral olanlar için maksimumdur.

3.7. Adsorbentler

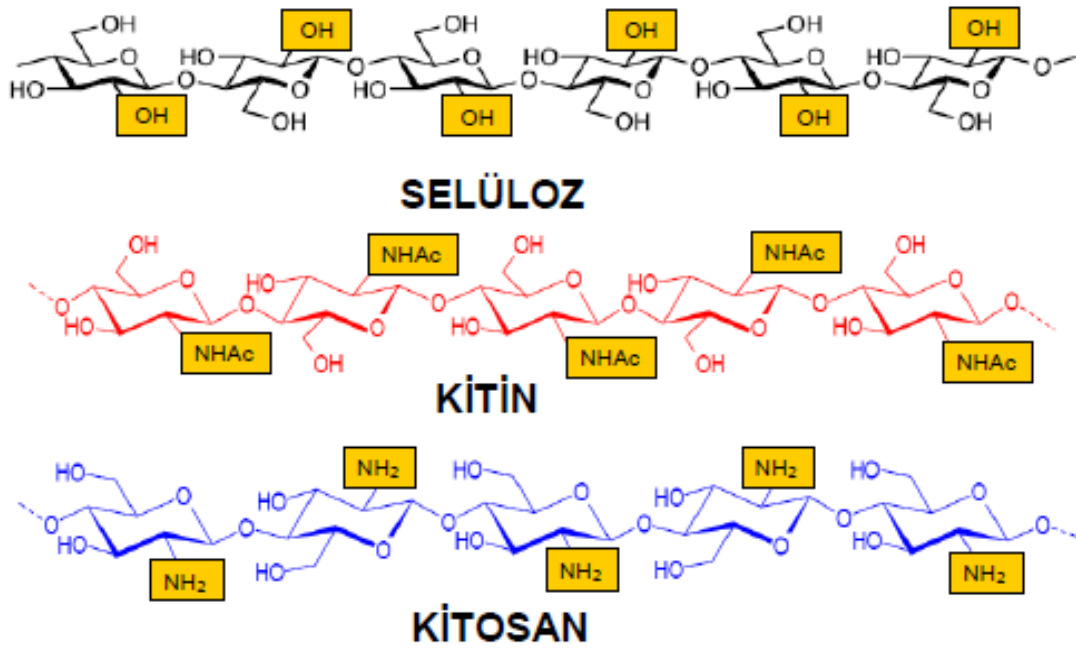
Adsorpsiyon prosesinde uygun adsorbent seçimi önemli bir husustur. İyi bir adsorbent:

- Zehirsiz
- Çevre için zararsız
- Ucuz ve kolay elde edilen
- Adsorplanacak bileşimlerle etkileşime girebilecek fonksiyonel gruplar içeren
- Birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip
- Suda çözünmeyen
- Geri kazanılabilir olmalıdır [19].

4. KİTOSAN

4.1. Kitosanın Yapısı

Kitinin en önemli ürünü olan kitosan bazik ortamda kitinin deasetillenmesiyle elde edilir. Kitosan, ilk kez 1811 yılında Henri Bracannot tarafından keşfedilmiştir. 1894'de Hoppe-Seyler, kitini potasyum hidroksit içerisinde 180°C'de işleme sokmuş (deasetilasyon) ve asetil içeriği azaltılmış bir ürün olan kitosanı elde etmiştir. Kitin ve kitosan polisakkaridleri, kimyasal olarak selüloza benzemekle birlikte kendi aralarında birtakım farklılıklar göstermektedir. Selülozda, ikinci karbon atomuna bağlı hidroksil (-OH) grubu bulunurken, kitinde asetamid(-NHCOCH₃), kitosanda ise amin (-NH₂) grubu bulunmaktadır (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. Selüloz, kitin, kitosanın kimyasal yapıları

Kitosan, her tekrarlayan birimdeki primer (C-6), ve sekonder (C-3) hidroksil grupları ile amin (C-2) grubu olmak üzere toplam üç tane reaktif gruba sahiptir. Bu reaktif gruplar kolayca kimyasal modifikasyona uğrayabilmekte ve kitosanın mekaniksel ve fiziksel özellikleri ile çözünürlüğünü değiştirmektedir[20].

4.2. Kitosanın Özellikleri

Kitosanın molekül ağırlığı 50-2000 kiloDalton (kDa) arasında değişebilmektedir. Molekül ağırlığına göre düşük, orta ve yüksek molekül ağırlıklı kitosan diye sınıflandırılır. Kitinin deasetillenmesi sonucu elde edildiği için kitosanın deasetilasyon derecesinden de bahsedilir. DD, % 40-100 aralığında gerçekleştirilebilir. Kitosan suda çözünmez, ancak asidik ortamda ($pH < 6.5$) oldukça iyi çözünür. Fosforik, sülfürik ve sebasik asit gibi asidik çözeltiler kitosan için iyi çözücüler değildir, ancak kitosan; formik, sitearik ve asetik asitin seyreltik çözeltilerinde iyi çözünür. Standart çözücü olarak genellikle asetik asit çözeltisi kullanılır. Çözünürlük deasetilasyon derecesine, asitin cinsine ve pH'a bağlıdır. Asit derişiminin azalması ile çözünürlük azalmaktadır. Kitosanın kitin ve selülozdan farklı olarak sahip olduğu amin gurubu, çözünme sırasında protonlanır ve bundan dolayı da kitosan pozitif yüklenmiş olur [21]. Bu özellik, kitosanın katyonik bir polisakkarit olduğunu gösterir. Diğer polimerlerin aksine kitosan, pozitif yüklü (zayıf bazik gruplardan dolayı) hidrofilik bir polimerdir. Sahip olduğu bu özelliklerden dolayı, negatif yüklü polimerlerle, makromoleküllerle, polianyonlarla vs. etkileşme yeteneğine sahiptir.

Kitosan;

- lipitler, proteinler ve birçok biyoaktif madde ile bağlanabilir
- negatif yüklü polimerlerle (alginat gibi) ağ veya matris oluşumu gerçekleştirilebilir
- vücuttaki önemli fonksiyonel karbohidratlarla (hyalüronik asit, mukopolisakkaritler) uyumludur

Bu özelliklerinin yanında su ve yağ bağlama kapasitesi oldukça fazla olup çok iyi film oluşturma özelliklerine sahiptir. Çizelge 4.1 'de kitosanın bazı fiziksel özellikleri verilmiştir. Genel olarak bakıldığında kitosan aşağıda belirtilen özelliklerden dolayı birçok endüstriyel uygulamada kullanıma sahiptir;

- yenilenebilir özelliktedir, bol miktarda bulunmaktadır
- toksik değildir, biyouyumludur ve biyobozunurdur
- asit giderici, antiülser, antitümör, antimikrobiyal, antioksidant, antibakteriyel ve antifungal etki gibi biyoetkileri vardır
- çözünmesi için zararlı organik çözücülere gerek duyulmaz
- katyonik polimer olup negatif yüklü yüzeyler ile kolayca etkileşir

Çizelge 4.1. Kitosanın bazı fiziksel özellikleri

Özellikler	Değer
Molekül Ağırlığı	50-2000 kDa
DD	%40-100
Viskozite	<2000 mPaS
Su Bağlama Kapasitesi	%450-1150
Yağ Bağlama Kapasitesi	%314-535
Yığın Yoğunluğu	0.06-0.39 g/cm ³
Renk	Donuk Sarı
Çözünürlük(suda)	pH<6.5

4.3. Kitosanın Endüstriyel Uygulamaları

1990'ların başına kadar endüstride kitosan kullanımı, bitkilerin büyümesi ve su arıtımı gibi alanlarla sınırlı kalmışken, ilerleyen yıllarda kitosan üzerine yapılan çalışmaların artması ve sonuç olarak kitosanın sahip olduğu yenilenebilirlik, toksik olmama, biyobozunurluk, biyouyumluluk, antibakteriyel, antimikrobiyel, antitümör etki vs. gibi çok önemli özelliklerinin keşfedilmesi ile kitosan bir çok alanda umut vaat eden bir polimer haline gelmiştir. Kitosanın kullanıldığı endüstriyel alanlar ve bu alanlardaki bazı uygulamaları Çizelge 4.2 'de verilmiştir. Yapısında bulundurduğu fonksiyonel gruplar, katyonik polimer olma avantajı ve nanoboyutta kitosan parçacıklarının hazırlanabilmesi özellikle; biyomedikal, kozmetik, gıda, farmasötik sektöründe oldukça ilgi uyandırmıştır.

Çizelge 4.2. Kitosanın endüstrideki bazı kullanım alanları ve uygulamaları

Endüstriyel Alan	Uygulama
Atık su iyileştirme	-Metal iyonlarının uzaklaştırılması -Protein, boya, aminoasit ve organik bileşiklerin tutulması
Su Arıtma	-Gıda Prosesleri -Meşrubat/İçme Suyu
Çevresel Temizleme	-Radyoaktif Atıkların Uzaklaştırılması
Tarım	-Tohum kaplama

	<ul style="list-style-type: none"> -Gübre -Kontrollü toprak kimyasalı salınım -Böcek/Parazit öldürücüler
Kağıt-Kağıt Hamuru	<ul style="list-style-type: none"> -Yüzey iyileştirme -Kaplama ve Fiber
Gıda Endüstrisi	<ul style="list-style-type: none"> -Besleyici İlaçlar -Boyar Maddenin Uzaklaştırılması -Besin Koruması
Biyoteknoloji	<ul style="list-style-type: none"> -Enzimin immobilizasyon -Protein ayrılması -Kromatografi -Hücre Geri Kazanımı
Kozmetik	<ul style="list-style-type: none"> -Nemlendirici -Saç Bakımı
Membran	<ul style="list-style-type: none"> -Geçirgenlik Kontrolü -Ters Osmoz
Ürün Ayırımı ve Geri Kazanımı	<ul style="list-style-type: none"> -Membran Ayırımı -Koagülasyon -Kromatografik Kolonlar -Kapsülleme Adsorbentleri

5. DENEY SİSTEMİNİN MATEMATİKSEL TANIMLANMASI

Tez çalışmasında yer alan deneyler kesikli karıştırmalı sistemde gerçekleştirilmiştir. Deneylerden elde edilen sülfat adsorpsiyon verileri aşağıda verilen şekilde değerlendirilerek adsorpsiyon kinetik denge ve termodinamik sabitleri belirlenmiştir.

5.1. Kesikli Sistem

Kesikli sistem adsorpsiyon mekanizmasının, adsorpsiyon dengesinin, kinetiğinin ve termodinamiğinin incelendiği ve denge kinetik termodinamik sabitlerin belirlendiği bir sistemdir. Bu sabitlerin belirlenmesinde en genel yöntem, zamana bağlı olarak adsorplanan bileşenin derişimindeki değişimi ölçmektir.

5.1.1. Adsorpsiyon Hızı

Adsorpsiyon hızı, birim adsorbent kütlesi tarafından adsorplanan iyon miktarına karşı zaman grafiğinden, t=0 anında çizilen teğetin eğimi olarak tanımlanmıştır. (Eşitlik 5.1.).

$$r_{ad} = \frac{dq}{dt} \quad (5.1.)$$

Burada

r_{ad} : Adsorpsiyon hızı (mg/g.dk)

t : Zaman (dk)

q : Birim adsorbent kütlesi tarafından adsorplanan iyon miktarı (mg/g) dir. q ise Eşitlik 5.2. de tanımlanmıştır.

$$q = \frac{C_0 - C}{x} \quad (5.2.)$$

Burada,

C_0 : Başlangıç iyon derişimini (mg/L)

C : Herhangi bir anda adsorpsiyon ortamında adsorplanmadan kalan iyon derişimi (mg/L)

X_0 : Adsorbentin çözeltideki derişimi (g/L) dir.

5.1.2. Denge Adsorpsiyon Kapasitesi

Denge adsorpsiyon kapasitesi, q_{den} , dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan iyon miktarı olarak tanımlanmıştır. Eşitlik (5.3).

$$q_{den} = \frac{C_0 - C_{den}}{X} \quad (5.3.)$$

Burada,

q_{den} : Dengede birim adsorbent kütlesi tarafından adsorplanan iyon miktarı (mg/g)

C_{den} : Dengede adsorplanmadan çözeltide kalan iyon derişimi (mg/L)' dir.

5.1.3. Adsorpsiyon Verimi

Adsorpsiyon verimi dengede adsorbentin adsorpladığı iyon derişiminin başlangıç iyon derişimine oranı olarak tanımlanmıştır. Eşitlik (5.4.).

$$\% Ads = \frac{C_0 - C_{den}}{C_0} \times 100 \quad (5.4.)$$

5.1.4. Adsorpsiyon Dengesinin Matematiksel Tanımlaması

Adsorpsiyon bir denge prosesidir ve adsorplanın çözeltide kalan derişimi ile katı yüzeye tutunan derişimi arasında dinamik bir denge oluşana kadar sürer. Dengenin bu durumunda adsorplananın katı ve sıvı fazları arasında belirli bir dağılım vardır. Adsorpsiyon dengesini belirtmek için sabit sıcaklıkta dengede adsorbentin birim kütlesinde adsorplanan iyon miktarı (q_{den})' ne karşı, çözeltide

kalan sülfat iyon derişimi (C_{den}) grafiğe geçirilir ve adsorpsiyon izotermi adı verilen eğriler elde edilir. Genel olarak, adsorbentın birim kütlesine adsorplanan madde miktarı artan derişimle artar. Fakat bu artış doğrusal değildir. Tek bileşenli sistemlerde adsorpsiyon dengesini matematiksek olarak ifade eden modellerden ikisi sıklıkla kullanılmaktadır [22].

5.1.4.1. Langmuir Modeli

Langmuir modeline göre, adsorbent yüzeyinde sabit sayıda aktif adsorbsiyon merkezi vardır. Bu merkezlerden hepsi aynı enerji düzeyindedir ve adsorplanan bileşenler adsorbent yüzeyinde doygun tek bir tabaka oluşturur. Ayrıca bu modele göre adsorpsiyon dengesi dinamik bir dengedir ve yüzeye tutunmuş moleküller birbirleriyle etkileşim göstermezler.

Langmuir modeli Eşitlik 5.5 ile ifade edilir:

$$q_{den} = \frac{Q^o b C_{den}}{1 + b C_{den}} \quad (5.5.)$$

Burada,

b : Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili adsorbantın adsorbente ilgisi ve aralarındaki bağın kuvvetliliğini gösteren bir sabit (L/mg),

Q^o : Yüzeyde tek bir tabaka oluşturmak için, adsorbentın birim kütlesi başına adsorplanan iyon miktarı (mg/g)'dir. Adsorbentın maksimum adsorpsiyon kapasitesini gösterir.

Eşitlik 5.5.' in doğrusallaştırılmasıyla Eşitlik 5.6. elde edilir.

$$\frac{C_{den}}{q_{den}} = \frac{1}{Q^o b} + \frac{1}{Q^o} C_{den} \quad (5.6.)$$

$\frac{C_{den}}{q_{den}}$ e karşı C_{den} grafiğinin y eksenini kesim noktası $\frac{1}{Q^o b}$, eğimi $\frac{1}{Q^o}$ ı verir. Q^o ve b 'nin büyüklüğü yüksek adsorpsiyon kapasitesine işaret eder [23].

5.1.4.2. Freundlich Modeli

Adsorpsiyon ısısına bağılı olarak değişen heterojen yüzey enerjileri için Freundlich modeli tanımlanmıştır. Bu model Langmuir adsorpsiyon eşitliğindeki enerji ile ilgili terimin (b), yüzey örtüsünün (q) bir fonksiyonu olarak değiştii özel bir durumu ifade eder ve Eşitlik 5.7. ile tanımlanır.

$$q_{den} = K_F C_{den}^{1/n} \quad (5.7.)$$

Burada,

K_F : Sıcaklığa, adsorbente ve adsorplanan bileşene bağılı olarak, adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren adsorpsiyon sabiti ($L^{1/n} mg^{1-1/n}/g$)

n : Adsorpsiyon şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesidir.

Eşitlik 5.7' nin doğrusallaştırılmış şekli Eşitlik 5.8 ile verilir.

$$\ln q_{den} = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_{den} \quad (5.8.)$$

$\ln q_{den}$ 'e karşı $\ln C_{den}$ grafiğinin eğiminden $1/n$, y noktasının kesim noktasından ise $\ln K_F$ bulunur. Freundlich eşitliğinde $n > 1$ olup n ve K_F parametreleri genellikle sıcaklık artışıyla azalır. K_F ve n değerlerinin büyük olması, adsorbentin, adsorpsiyona eğilimli ve adsorplama kapasitesinin yüksek olduğunu gösterir. Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri matematiksel olarak seyreltik çözeltilerden adsorpsiyonu karakterize ettiklerinden, ortalama derişim aralıklarında adsorpsiyon verileri her iki izoterme de uygunluk gösterir. Heterojen yüzeylerdeki değişik aktif bağlanma merkezlerini içerdiğinden dolayı Freundlich modeli, Langmuir modelinden daha gerçekçi bir yaklaşımdır [24].

5.1.5. Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi

5.1.5.1. Birinci Derece Kinetik Model

Birinci derece kinetik model, genel olarak Eşitlik 5.11. ile ifade edilir.

$$\frac{dq}{dt} = k_{1,ad}(q_{den} - q)$$

(5.11.)

Burada $k_{1,ad}$ birinci derece adsorpsiyon hız sabiti (dk^{-1})'dir. $t=0$ 'da $q=0$ ve $t=t$ 'de $q=q$ sınır koşulları uygulanarak Eşitlik 5.12. 'ün integrali alındığında Eşitlik 5.13. elde edilir.

$$\log(q_{den} - q) = \log q_{den} - \frac{k_{1,ad}}{2.303} t$$

(5.13.)

Bu kinetik modelin uygulanabilirliği; $\log(q_{den} - q)$ 'e karşı t grafiğinin bir doğru vermesiyle olasıdır. q_{den} ve $k_{1,ad}$ değerleri doğrunun eğimi ve y eksenini kesim noktasından hesaplanabilir. Ancak bu model, pek çok durumda etkileşim zamanının tüm aralıkları için geçerli değildir, genellikle adsorpsiyon prosesinin ilk 20-30 dakikası için uygulanabilir. Ayrıca doğru deneysel q_{den} değerinin tayini $t:\infty$ da mümkün olacağından birinci derece kinetik model iyi uyum göstermez.

5.1.5.2. İkinci Derece Kinetik Model

İkinci derece kinetik model de katı fazın adsorpsiyon kapasitesi temeline dayanır. Diğer modelin aksine bu model, tüm adsorpsiyon süresince olan davranışı tahmin eder ve hız kontrol basamağı olan adsorpsiyon mekanizmasıyla uyum halindedir. İkinci derece model Eşitlik 5.14. ile gösterilir.

$$\frac{dq}{dt} = k_{2,ad}(q_{den} - q)^2$$

(5.14.)

Burada $k_{2,ad}$ ikinci derece adsorpsiyon sabiti (g/mg.dk)'dir. $t=0$ 'da $q=0$ ve $t=t'$ 'de $q=q$ sınır koşulları uygulanarak Eşitlik 5.14' ün integrali alınır ve düzenlenirse eşitlik 5.15. bulunur.

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_{2,ad}q_{den}^2} + \frac{1}{q_{den}}t \quad (5.15.)$$

$\frac{t}{q}$ a karşı t doğrusunun eğiminden ve y eksenini kesim noktasından q_{den} ve $k_{2,ad}$ değerleri hesaplanabilir [25].

5.1.5.3. Doygunluk Tipi Kinetik Model

Birinci ve ikinci derece kinetik modellerde her bir başlangıç iyon derişiminde farklı kinetik sabitler bulunduğundan, tüm derişim aralığında sistemi tanımlayan tek bir kinetik sabitin hesaplanması için doyunluk tipi kinetik modelin uygulanabilirliği araştırılmıştır. Çözeltideki düşük iyon derişimlerinde adsorpsiyon hızının başlangıç derişimi ile,

$$r_{ad} = kC_o \quad (5.16.)$$

şeklinde birinci dereceden değışmesi, yüksek derişimlerde ise hızın derişimden bağımsız ve sabit bir değere ulaşması nedeniyle Eşitlik 5.17 adsorpsiyon hızının tanımında kullanılmıştır.

$$r_{ad} = \frac{kC_o}{1 + k_oC_o} \quad (5.17.)$$

Bu tür hız eşitliği “doygunluk tipi kinetik” olarak tanımlanmaktadır. Burada, k (L/g.dk) ve k_o (L/mg) doyunluk tipi hız sabitlerini tanımlar. Bu hız eşitliğinin doğrusallaştırılmış şekli Eşitlik 5.18. ile verilmiştir.

$$\frac{1}{r_{ad}} = \frac{1}{kC_o} + \frac{k_o}{k} \quad (5.18.)$$

$1/r_{ad}$ a karşı $1/C_o$ grafiğinin y eksenini kesim noktası $k_o/k'yı$, eğimi ise $1/k'yı$ verir. r_{ad} 'in C_o ile değişimi doğrusal ise adsorpsiyonun kinetik kontrollü olduğu kabul edilir [26].

5.1.6. Adsorpsiyon Termodinamiğinin Matematiksel Tanımlanması

Sülfat iyonlarının adsorpsiyonu, heterojen bir dengeyi ifade eden aşağıdaki tersinir prosesle özetlenebilir.

Çözeltide İyon derişimi \longleftrightarrow Adsorbent – İyon derişimi

Adsorpsiyon denge derişimi (K_c') Eşitlik 5.19 ile tanımlanabilir.

$$K_c' = \frac{C_{ad,den}}{C_{den}} \quad (5.19.)$$

Burada,

$C_{ad,den}$: Denge de adsorbent tarafından adsorplanan iyon derişimi (mg/L)'dir.

Standart termodinamik sabitin (K_c^0) bulunması için derişim yerine aktivitenin kullanılması gerekmektedir. Eğer K_c 'nin sonsuz seyreltmedeki değeri farklı başlangıç iyon derişimindeki denge sabitlerinin (K_c') hesaplanmasıyla ve sıfıra ekstrapolasyonu ile bulunursa, bu değer K_c^0 ı verecektir. Bu değer adsorpsiyon Gibbs serbest enerjisini belirlemek için kullanılır (Eşitlik 5.20.). Gibbs serbest enerjisi, adsorpsiyonun kendiliğinden olup olmadığını gösterir ve yüksek negatif değerler elverişli adsorpsiyonu yansıtır [25].

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c^0 \quad (5.20.)$$

Denge sabiti aynı zamanda sıcaklığın bir fonksiyonu olan entalpi (ΔH^0) ve entropi (ΔS^0) değişimleri cinsinden de ifade edilebilir. K_c^0 ile sıcaklık arasındaki ilişki Van't Hoff eşitliği (Eşitlik 5.21.) ile verilir

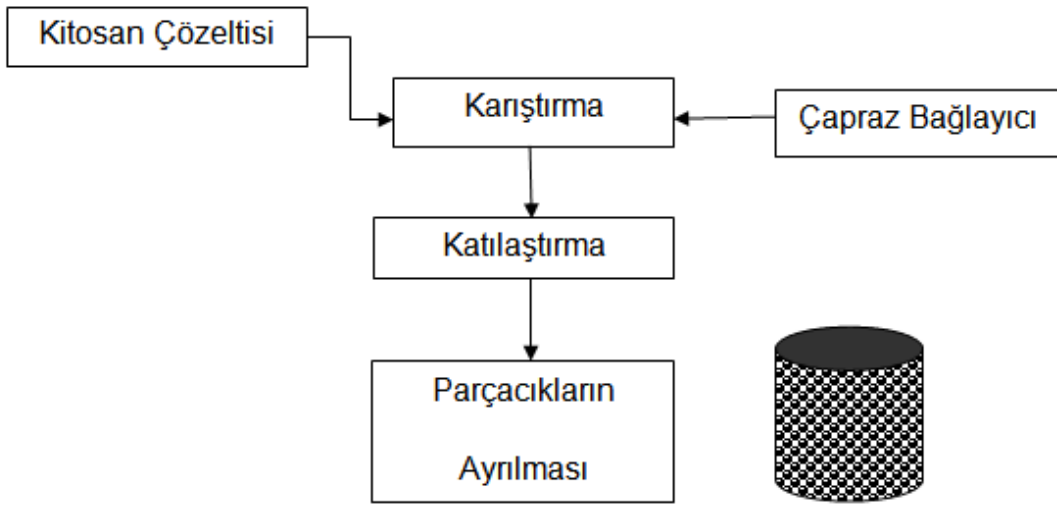
$$\ln K_c^\circ = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (5.21.)$$

$\ln K_c^\circ$ $1/T$ 'ye karşı grafiğe geçirildiğinde grafiğin eğiminden ve y eksenini kesim noktasından ΔH° ve ΔS° bulunabilir.

6. DENEY SİSTEMİ VE YÖNTEMLERİ

6.1. Adsorbentin Hazırlanması

Deneysel çalışmalarda adsorbent olarak kullanılan kitosan partikül laboratuvar ortamında deneysel çalışmalar sonucu hazırlanmıştır. 0.5 gr ticari kitosan (kitosan, düşük moleküler ağırlık, Sigma, %75 deacetylation) 10 ml %1 lik asetik asit çözeltisinde 0.4 ml Tw-80 eklenerek 300 rpm hızında karıştırıcıda bir gün boyunca bırakılmıştır. Çözünen kitosana 1ml diklorometan eklenip, 30 saniye vorteks uygulanmıştır. 30 saniye sonikasyon uygulanmıştır. Kitosanın reaktif fonksiyonel amino gruplarının çapraz bağlanması için ajan olarak glutaraldehit seçilmiştir. %10 luk 50 ml glutaraldehit çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözelti 400 rpm hızındaki karıştırıcıda karıştırırken, 5ml lik enjektör yardımıyla kitosan çözeltisi 3dk da 1 damla olarak glutaraldehit çözeltisine damlatılmıştır. Oluşan partiküller bir gün boyunca glutaraldehit çözeltisi içinde 200 rpm hızındaki karıştırıcıda bırakılmıştır. Elde edilen partiküller saf suyla yıkanarak glutaraldehit çözeltisinden ayrılmış ve buzdolabında muhafaza edilmiştir.



Şekil 6.1. Adsorbentin Hazırlanması

6.2. Sülfat Çözeltilerinin Deneysel Çalışmalar için Hazırlanması

10g/L derişiminde stok sülfat çözeltisi, analitik saflıkta 14,79 g Na₂SO₄ bileşğinin saf su içerisinde çözülmesiyle hazırlanmış ve saklanmıştır. İhtiyaç duyulan derişimlerdeki sülfat çözeltileri stok çözeltilerden uygun seyreltmeler yapılarak elde edilmiştir.

6.3. Deney Düzeneği

İstenilen derişimlerdeki sülfat çözeltilerinden 20 ml alınarak 25 ml hacmindeki erlenlere konulmuştur. Her bir erlene 0.1g partikül eklenmiştir. Buharlaşmanın, derişimi değiştirmemesi için erlenlerin ağızı parafilm ile kapatılmıştır. Erlenler sıcaklığı çalkalama hızı ayarlanan çalkalayıcıya yerleştirilmiştir.

6.4. Analiz Yöntemi

Belli zaman aralıklarında alınan örneklerden adsorpsiyon ortamında adsorplamadan kalan sülfat iyon derişimleri 5-30mg/L derişim aralığında UV-spektrofotmeresi ile 420 nm dalga boyunda elde edilen absorbans değerleri okunarak tayin edilmiştir.

7. DENEYSEL SONUÇLAR

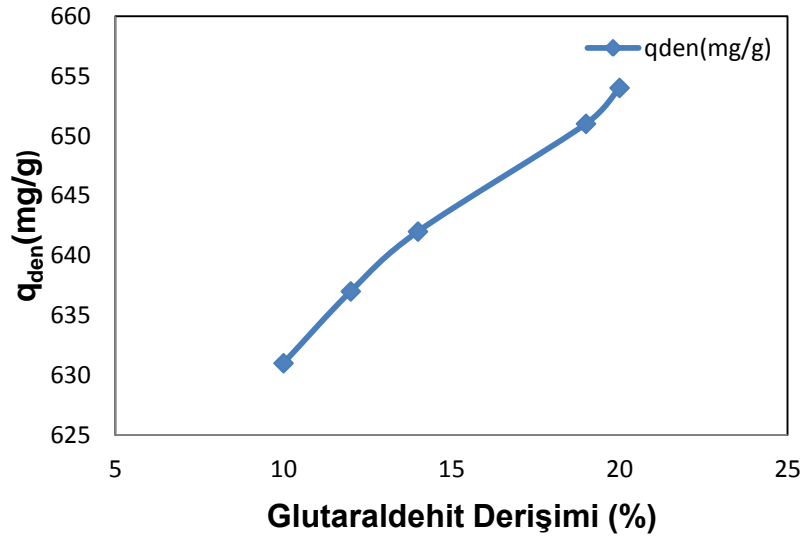
Deneysel çalışmaların ilk kısmında kitosan partikülün elde edilmesi için çalışılmıştır. Başlangıç kitosan miktarı, asetik asit derişimi, glutaraldehit derişimi, karıştırıcı hızı ve damlatma zaman aralığı gibi parametreler değiştirilerek partikülün eldesi sağlanmıştır. Elde edilen adsorbentin yüksek sülfat adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu saptanmış ve kesikli sistemde sülfat iyonlarının adsorpsiyonu bu adsorbentle incelenmiştir.

Kesikli sistemle yapılan çalışmalarda pH'ın, sıcaklığın, başlangıç sülfat iyonu derişiminin adsorpsiyon hız ve verimliliğine etkileri araştırılmıştır. Adsorpsiyon dengesinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine uygunluğunu araştırmak üzere Microsoft Office Excel programlama yöntemi kullanılmıştır. Bu program yardımıyla hesaplanan her bir modele ait denge sabitleri kullanılarak teorik denge değerleri ile karşılaştırılmıştır. Ayrıca adsorpsiyon kinetiğini tanımlamak için birinci ve ikinci derece kinetik modellerin yanı sıra doyunluk tipi kinetik modelden yararlanılmıştır. Sistemin termodinamik sabitleri ise termodinamik eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır. Diğer iyonların etkisinde sülfat adsorpsiyonu incelenmiştir. Bakır(II) iyonlarının varlığında adsorpsiyon kapasitesi incelenmiştir.

7.1. Sülfat Adsorpsiyonu için Kitosan Partikülün Elde Edilmesi

Çalışmaların ilk kısmında ticari kitosan kullanılarak (kitosan, düşük moleküler ağırlık, Sigma, %75 deasitilasyon) kitosan partikül elde edilmeye çalışılmıştır. Başlangıç kitosan miktarı değiştirilerek yapılan deneylerde 0.1-1g aralığı taranmıştır. Düşük başlangıç miktarlarında partikül oluşumu sağlanamamıştır. Yüksek başlangıç miktarlarında ise yaygın fazın (%10 luk asetik asit çözeltisinde çözünmüş kitosana diklorometan eklenmiş, sonikasyon ve vortex uygulanmış faz) sürekli fazda (%10luk glutaraldehit çözeltisi, 50 ml hacminde) jelleştiği görülmüştür. Başlangıç kitosan miktarı yapılan çalışmalar sonucunda 0.5 g olarak belirlenmiştir. Kitosanı çözmek için kullanılan asetik asit derişimi de partikülün oluşumunu etkileyen bir diğer parametredir. 10ml %10-50 asetik asit çözeltileri hazırlanıp 0.5 g sabit başlangıç miktarında kitosan, bu çözeltilerde çözdürülmüştür. Farklı derişimlere sahip asetik asit çözeltisinde, çözünmüş kitosandan partikül eldesine çalışılmıştır. Bu denemeler sonucunda ise asetik asit

derişimi artıkça partikül elde edilemediği görülmüştür. Yaygın fazın şartları belirlendikten sonra sürekli fazın derişimiyle ilgili çalışmalar yapılmıştır. Farklı %2-20 lik derişimlerde 50 ml glutaraldehit çözeltileri hazırlanmıştır. %10 derişimin altındaki çözeltilerde partikül oluşumu gözlenmemiştir. Şekil 7.1' den görüleceği üzere glutaraldehit derişiminin artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinde az miktarda da olsa bir artış olduğu gözlenmiştir. Çapraz bağlama metal tutma etkinliğinde ve absorpsiyon kapasitelerinde, özellikle amin gruplarını içeren kimyasal reaksiyonlar olması durumunda önemli bir düşüşe neden olduğunu gösteren çalışmalar literatürde mevcuttur [27]. Kitosandan elde ettiğimiz partikülde artan glutaraldehit içeriği ile partikülün daha hidrofobik karakter kazanmasından dolayı, adsorpsiyon kapasitesinde bir artış olduğu düşünölmektedir.



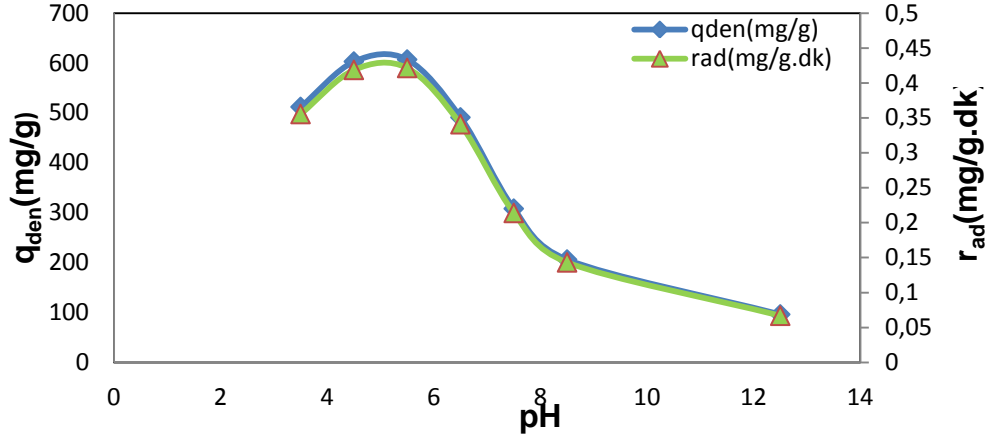
Şekil 7.1. Farklı glutaraldehit derişimlerinde elde edilen kitosan partiküllerle sülfat adsorpsiyonunda belirlenen adsorpsiyon kapasitesi ($C_0= 10000\text{mg/L}$, $\text{pH}=4.5$, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{P.D.}= 5\text{g/L}$, $\text{K.H.}=300 \text{ rpm}$)

7.2. Kitosan Partikülle Sülfat Adsorpsiyonunda Optimum Koşullarının Belirlenmesi

7.2.1. Başlangıç pH' ının Etkisi

Kitosan partikülle sülfat asorpsiyonunda çözeltilinin başlangıç pH'ının dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan sülfat miktarına etkisi 10000mg/L başlangıç sülfat derişiminde ve pH 3.5-12.5 aralığında incelenmiştir. En yüksek dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan sülfat miktarının ve

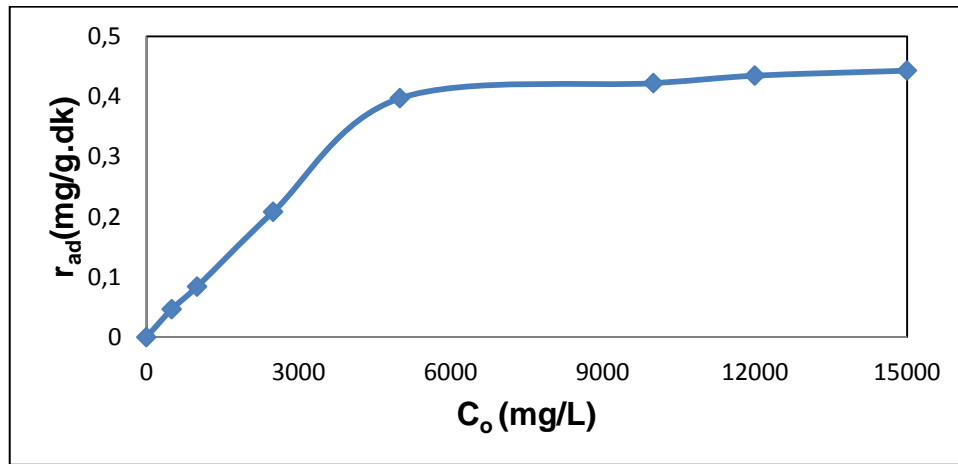
adsorpsiyon hızının gözlendiği pH aralığı 4.5- 5.5 olarak belirlenmiş, en uygun çalışma pH değeri olarak ise pH 4.5 seçilmiş ve diğer deneysel çalışmalar bu pH değerinde gerçekleşmiştir (Şekil 7.2).



Şekil 7.2. Kitosan partikülle sülfat adsorpsiyonunda başlangıç pH'ının adsorpsiyon hız ve kapasitesi üzerine etkisi ($C_0=10000\text{mg/L}$, $T=25^0\text{C}$, P.D.=5g/L, K.H.=300rpm)

7.2.2. Başlangıç Sülfat Derişiminin Etkisi

Sülfat adsorpsiyonunda başlangıç sülfat derişiminin etkisi çalışma pH değeri olarak belirlenen pH 4.5' de 500-15000 mg/L başlangıç derişimi aralığında incelenmiştir. Sülfat iyonlarının kitosan partikül üzerine adsorpsiyon ilk hızları incelendiğinde Şekil 7.3 'deki grafik elde edilmiştir. Buna göre başlangıç sülfat iyonu derişimi artarken adsorpsiyon ilk hızı da artmıştır 10000 mg/L üzerindeki derişimlerde sülfat adsorpsiyon kapasitesinde çok fazla bir değişiklik olmadığı görülmektedir.



Şekil 7.3. Kitosan partikülle sülfat adsorpsiyonunda başlangıç sülfat derişiminin denge adsorpsiyon ilk hızına etkisi (pH=4.5, $T=25^0\text{C}$, P.D.=5g/L, K.H.=300rpm)

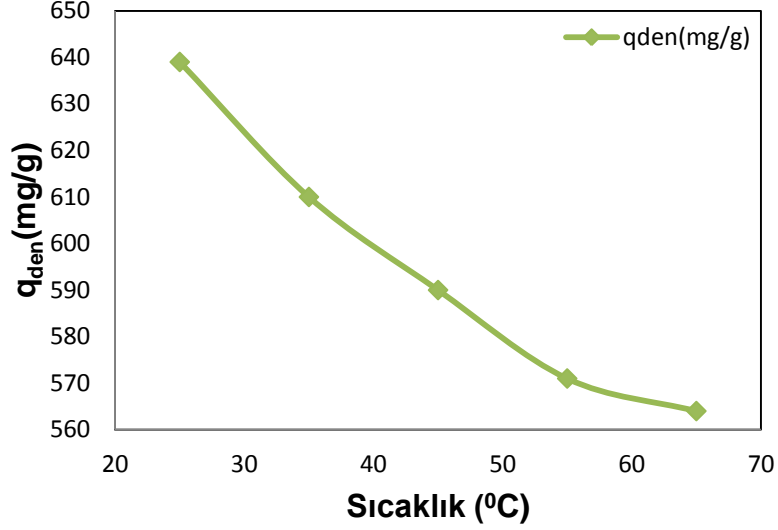
Sülfat iyonunun kitosan partikül üzerine adsorpsiyonu çalışmalarında Çizelge 7.1'deki sonuçlara göre %67 maksimum adsorpsiyon verimine en düşük başlangıç konsantrasyonu olan 500mg/L'de ulaşılmıştır. En yüksek birim sorbent başına dengede adsorplanan sülfat miktarına ise 10000mg/L derişiminde 608mg/g değeriyle ulaşılmıştır.

Çizelge 7.1. Kitosan partikülle sülfat adsorpsiyonunda artan sülfat derişimlerinde adsorpsiyon hızları ve denge adsorpsiyon verimleri (pH=4.5, T=25⁰C, P.D.=5g/L, K.H.=300rpm)

C_o(mg/L)	r_{ad}(mg/g.dk)	q_{den}(mg/g)	C_{ads}(mg/l)	%Ads
500	0.046	67	335	67.0
1000	0.084	121	605	60.5
2500	0.208	300	1500	60.0
5000	0.397	572	2860	57.2
10000	0.422	608	3040	30.4

7.2.3. Sıcaklığın Etkisi

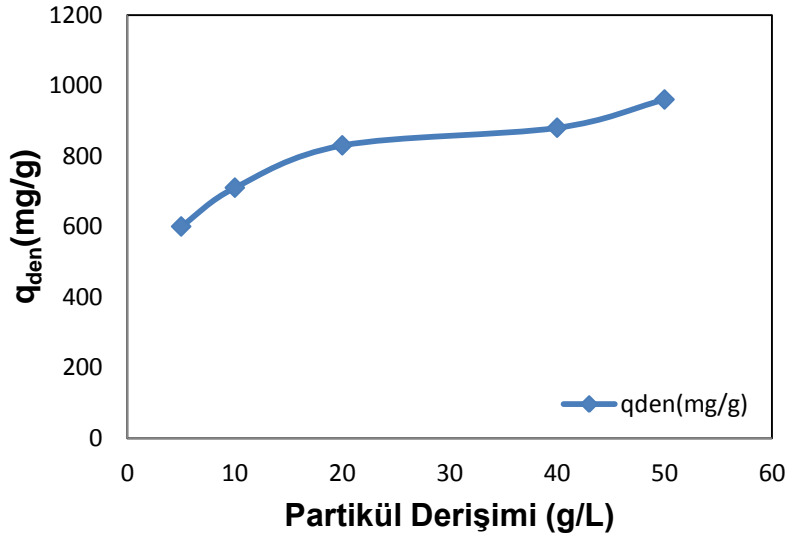
Kitosan partikülle sülfat adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi, çalışma pH değeri olarak saptanan pH 4.5 da 10000mg/L başlangıç derişiminde 25-65 ⁰C aralığında değışen sıcaklıklarda incelenmiştir. Şekil 7.4' den sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı, en yüksek adsorpsiyon kapasitesine 25⁰C' da ulaşıldığı ve 639 mg/g adsorpsiyon kapasitesi elde edildiği görülmektedir. Sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon hızının ve dengede adsorplanan sülfat miktarının azalması adsorpsiyonun ekzotermik karakterli olduğunu göstermektedir



Şekil 7.4. Kitosan partikülle sülfat adsorpsiyonunda, sıcaklığın denge adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi ($C_0=10000\text{mg/L}$, $\text{pH}=4.5$, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{P.D.}=5\text{g/L}$, $\text{K.H.}=300\text{rpm}$)

7.2.4. Adsorbent Derişiminin Etkisi

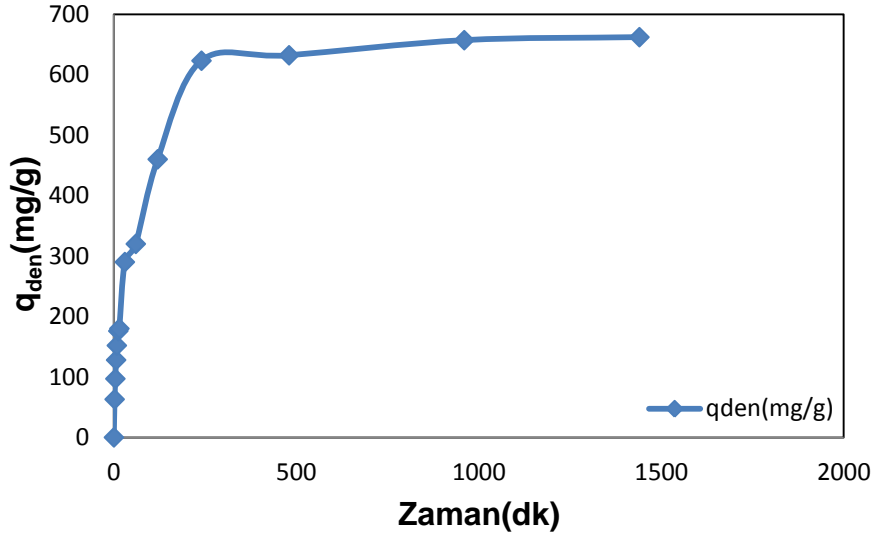
Adsorbent derişiminin adsorpsiyon kapasitesi ve hızına etkisini incelemek amacıyla $\text{pH } 4.5'$ da, $25^\circ\text{C}'$ da, 20 ml ortam hacminde, adsorbent derişiminin etkisi 5-50g/L aralığında incelendiğinde, adsorbent derişimi arttıkça dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan madde miktarının arttığı görülmüştür.



Şekil 7.5. Kitosan partikülle sülfat adsorpsiyonunda, adsorbent derişiminin denge adsorpsiyon kapasitesine etkisi ($C_0=10000\text{mg/L}$, $\text{pH}=4.5$, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{K.H.}=300\text{rpm}$)

7.2.5. Adsorpsiyon Süresinin Etkisi

pH 4.5'da, 25 °C sıcaklıkta adsorpsiyon süresinin adsorpsiyon kapasitesi ve hızına etkisi 1440 dk boyunca incelendiğinde, Şekil 7.6.' dan denge adsorpsiyon değerine 240. dakikada ulaşıldığı gözlenmektedir. Bu sonuç adsorpsiyonun yavaş ilerlediğini ve iç difüzyonun oldukça önemli olduğunu göstermektedir.



Şekil 7.6. Kitosan partikülle sülfat adsorpsiyonunda, adsorpsiyon süresinin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi ($C_0=10000\text{mg/L}$, $\text{pH}=4.5$, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{P.D.}=5\text{g/L}$, $\text{K.H.}=300\text{rpm}$)

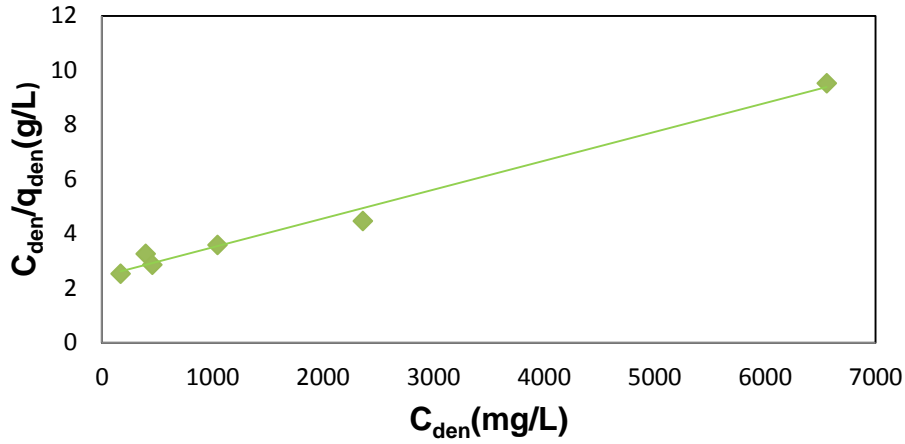
7.2.6. Adsorpsiyon Dengesinin Modellenmesi ve Model Sabitlerinin Bulunması

Kitosan partikülle sülfat adsorpsiyonunun hangi denge modellerine uyduğunu araştırmak amacıyla deneysel denge verilerine Langmuir ve Freundlich denge modelleri uygulanmıştır. pH 4.5' de elde edilen deneysel q_{den} ve C_{den} değerlerinden yararlanarak Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon sabitleri bulunmuştur. Bu sabitler kullanılarak bulunan teorik adsorpsiyon izotermi, deneysel noktalarla beraber aynı grafik üzerinde gösterilmiştir.

➤ Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Kitosan partikülle sülfat adsorpsiyonunda pH 4.5 değerinde ve 25°C' da elde edilen doğrusallaştırılmış Langmuir izotermi Şekil 7.7' de gösterilmiştir ($R^2=0.987$).

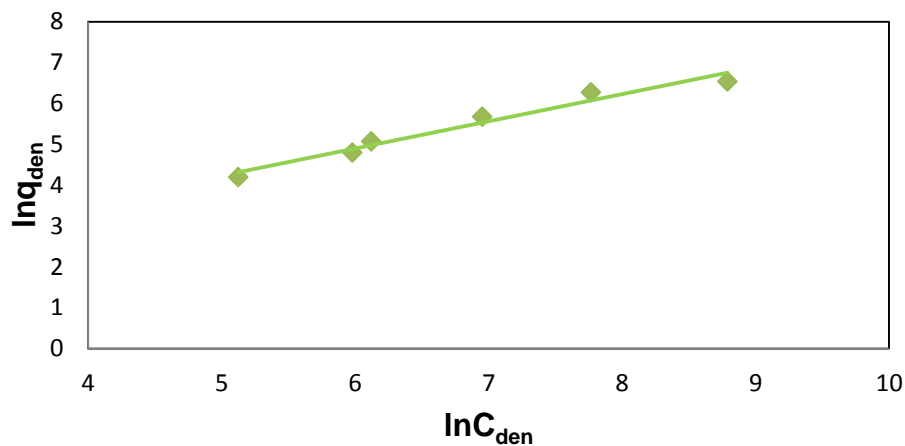
Bu grafikten Q^0 değeri 909 mg/g ve b model sabiti 0.00456 L/mg olarak hesaplanmıştır.



Şekil 7.7. Kitosan partikülle sülfat adsorpsiyonundan elde edilen doğrusallaştırılmış Langmuir adsorpsiyon izotermi ($C_0=10000$ mg/L, pH=4.5, $T=25^0C$, P.D.=5g/L, K.H.=300rpm)

➤ **Freundlich Adsorpsiyon İzotermi**

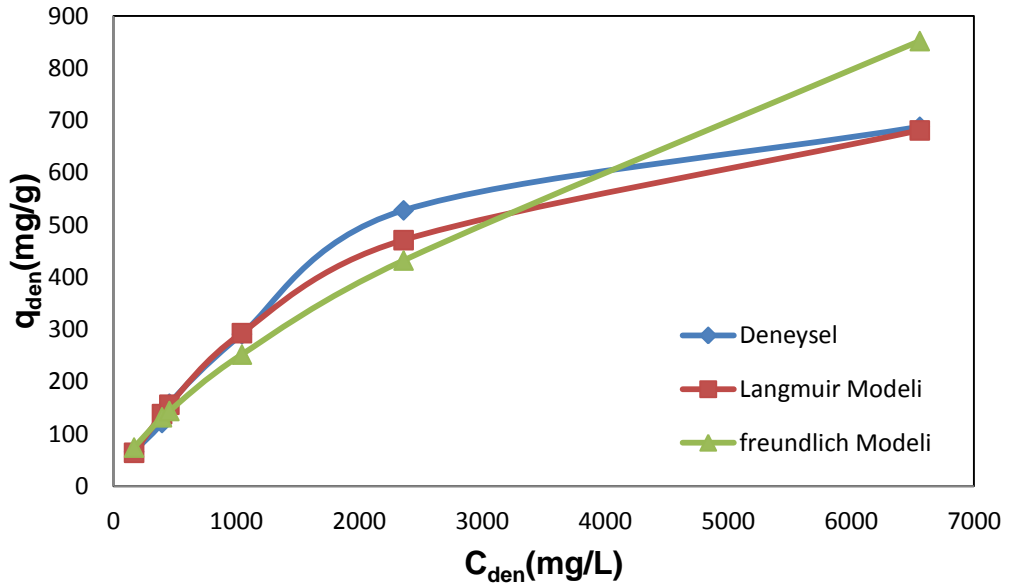
Kitosan partikülle sülfat adsorpsiyonunda pH 4.5' değerinde 25^0C da elde edilen doğrusallaştırılmış Freundlich adsorpsiyon izotermi Şekil 7.8' de gösterilmiştir ($R^2=0.966$). Bu grafikten hesaplanan K_F değeri $2.49 L^{1/n}m^{1-1/n}/g$ ve n adsorpsiyon sabiti 1.56 ise olarak hesaplanmıştır.



Şekil 7.8. Kitosan partikülle sülfat adsorpsiyonundan elde edilen doğrusallaştırılmış Freundlich adsorpsiyon izotermi ($C_0=10000$ mg/L, pH=4.5, $T=25^0C$, P.D.=5g/L, K.H.=300 rpm)

➤ **Adsorpsiyon Modellerinden Elde Edilen Teorik Denge Değerlerinin Deneysel Denge Değerleri ile Karşılaştırılması**

Kitosan partikülle sülfat adsorpsiyonunda uygulanan modellerin karşılaştırılması ve hangi modelin deneysel verilere daha iyi uyum sağladığının anlaşılabilmesi için deneysel C_{den} 'a karşı deneysel ve modellerden hesaplanan q_{den} değerleri grafiğe aktarılarak Şekil 7.5 oluşturulmuştur. Şekil 7.15 incelendiğinde kitosan partikül ile sülfat adsorpsiyonunda deneysel değerlerin en iyi Langmuir modeli ile temsil edildiği söylenebilir. Çizelge 7.2' de deneysel olarak elde edilen q_{den} değerleri ile Excel lineer programlama yöntemi yardımıyla hesaplanan Langmuir ve Freundlich model sabitleri kullanılarak bulunan teorik q_{den} değerleri ile karşılaştırılmış deneysel q_{den} değerlerinin hangi modele daha iyi uyduğunu anlamak için % hata değerleri ile birlikte verilmiştir.



Şekil 7.5. Kitosan partikülle sülfat adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine göre elde edilen doğrusallaştırılmamış adsorpsiyon izotermelerinin deneysel noktalarla uyumluluğunun karşılaştırılması (pH=4.5, T=25°C, P.D.=5g/L, K.H.=300 rpm)

Çizelge 7.2. Kitosan partikülle sülfat adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon göre elde edilen q_{den} değerlerinin deneysel q_{den} değerleriyle, %hata değerleri verilerek karşılaştırılması

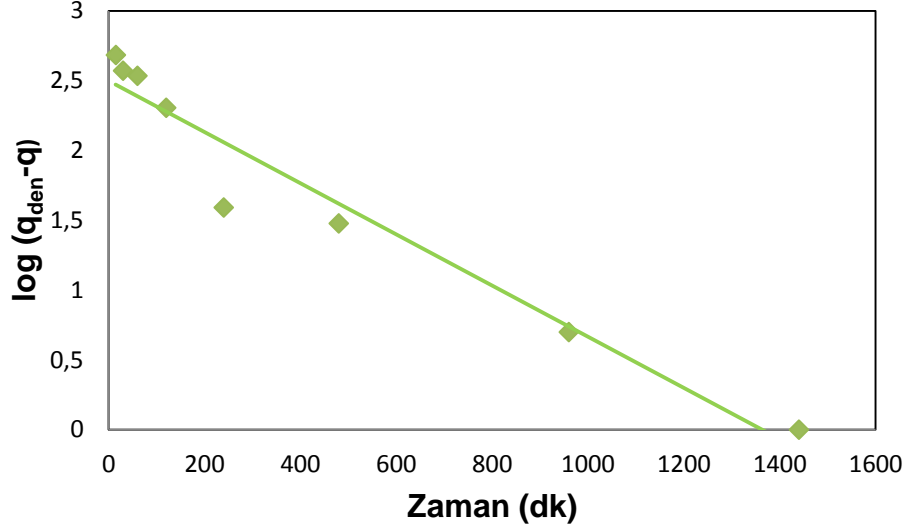
C_0 (mg/L)	$q_{den,den}$ (mg/g)	$q_{den,teo,L}$ (mg/g)	% Hata	$q_{den,teo,F}$ (mg/g)	% Hata
500	66	64	2.4	74	12
1000	121	138	14.6	132	9
1250	158	156	1.6	144	8
2500	291	293	0.8	252	13
5000	528	471	10.0	432	18
10000	688	681	1.0	852	23
Ortalama % hata			5		14

7.2.7. Adsorpsiyon Kinetik Sabitlerinin Bulunması

Kitosan partikülle sülfat adsorpsiyon kinetiğinin tüm adsorpsiyon basamaklarını içeren kinetik modellerden hangisine uyduğunu belirlemek üzere deneysel verilere birinci ve ikinci derece görünür (pseudo) kinetik modeller ile doygunluk tipi kinetik model uygulanmış ve her bir modele ait kinetik sabitler hesaplanmıştır.

➤ Birinci Derece Adsorpsiyon Kinetiği

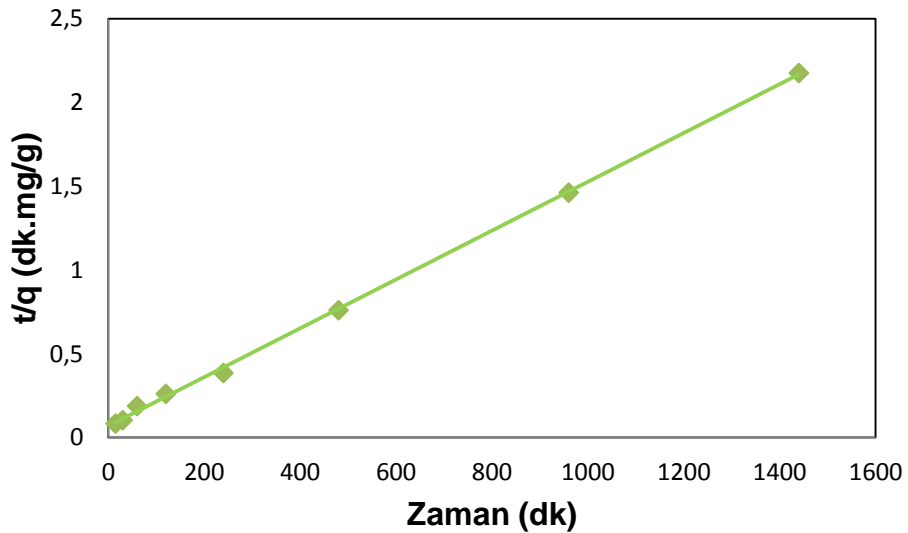
Kitosan partikülle sülfat adsorpsiyonunun birinci derece kinetik modele uygunluğunu araştırmak üzere $\log(q_{den}-q)$ 'ya karşı çizilen t doğrularından birinci derece hız sabitleri ($k_{1,ad}$) ve q_{den} değerleri hesaplanmıştır. 25⁰C sıcaklıkta elde edilen doğru Şekil 7.6. 'da; ($k_{1,ad}$) ve q_{den} değeri ve kolerasyon katsayıları Çizelge 7.7. 'da verilmiştir.



Şekil 7.6. Kitosan partikülle sülfat adsorpsiyonunda elde edilen $\log(q_{den}-q)$ 'ya karşı t doğrusu ($C_0=10000\text{mg/L}$, $\text{pH}=4.5$, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{P.D.}=5\text{g/L}$, $\text{K.H.}=300\text{rpm}$)

➤ İkinci Derece Adsorpsiyon Kinetiği

Kitosan partikülle sülfat adsorpsiyonunun ikinci derece kinetik modele uygunluğunu araştırmak üzere t/q 'ya karşı çizilen t doğrularından ikinci derece hız sabitleri ($k_{2,ad}$) ve q_{den} değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen doğru Şekil 7.7. 'da ($k_{1,ad}$) ve q_{den} değeri ve kolerasyon katsayıları Çizelge 7.3. 'de verilmiştir.



Şekil 7.7. Kitosan partikülle sülfat adsorpsiyonunda elde edilen t/q 'ya karşı t doğrusu ($C_0=10000\text{mg/L}$, $\text{pH}=4.5$, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{P.D.}=5\text{g/L}$, $\text{K.H.}=300\text{rpm}$)

Çizelge 7.3. 25⁰C sıcaklıkta kitosan partikülle sülfat adsorpsiyonunda elde edilen birinci ve ikinci derece kinetik sabitleri ile deneysel ve kinetik modellerden bulunan q_{den} değerleri

C_0	Birinci Derece Kinetik Model			
	$q_{den,den}$ (mg/g)	$q_{den,teo1}$ (mg/g)	$k_{1,ad}$ (1/dk)	R^2
10000mg/L	180	315	0.00414	0.94
	İkinci Derece Kinetik Model			
	$q_{den,den}$ (mg/g)	$q_{den,teo2}$ (mg/g)	$k_{1,ad}$ (1/dk)	R^2
	662	666	3.33×10^{-5}	0.99

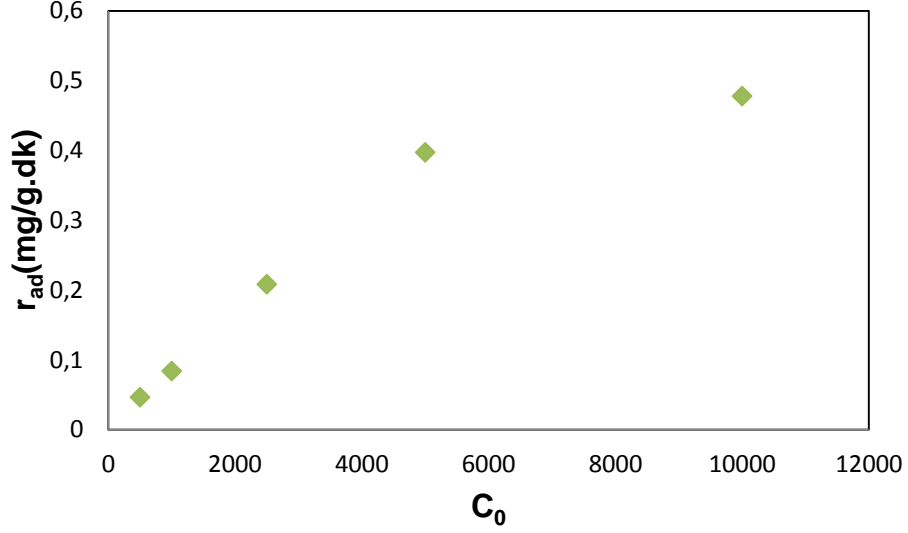
➤ **Doygunluk Tipi Kinetik Model**

Doygunluk tipi kinetik modelde her derişimde farklı kinetik sabitlerin bulunması yerine sistemi tek bir kinetik sabit tanımlamaktadır. Doygunluk tipi kinetik modele ait hız sabitlerini bulmak için $1/r_{ad}$ değerleri $1/C_0'$ a karşı grafiğe geçirilmiş ve grafiğin y eksenini kestiği noktadan k_0 , grafiğin eğiminden ise k değerleri bulunmuştur. Bu değerleri Çizelge 7.4.'de verilmiştir.

Çizelge 7.4. Kitosan partikülle sülfat adsorpsiyonunda doyunluk tipi kinetik modelden elde edilen kinetik sabitler

$T(^0C)$	$k_0 \times 10^3 (L/mg)$	$k \times 10^3 (L/g.dk)$	R^2
25	10.45	8.56	0.997
35	13.23	13.86	0.998
45	14.31	17.22	0.985

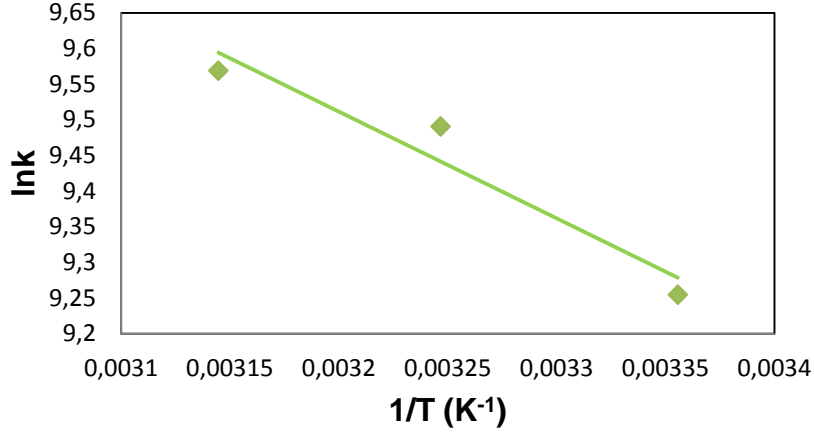
Adsorpsiyon basamağının adsorpsiyon hızını kontrol eden basamak olup olmadığını anlamak için 25 ⁰C 'da r_{ad} 'ye karşı çizilen C_0 grafiğinden (Şekil 7.8.) bu basamağın da adsorpsiyon hızının kontrolünde etkin olmadığı kanaatine varılmıştır.



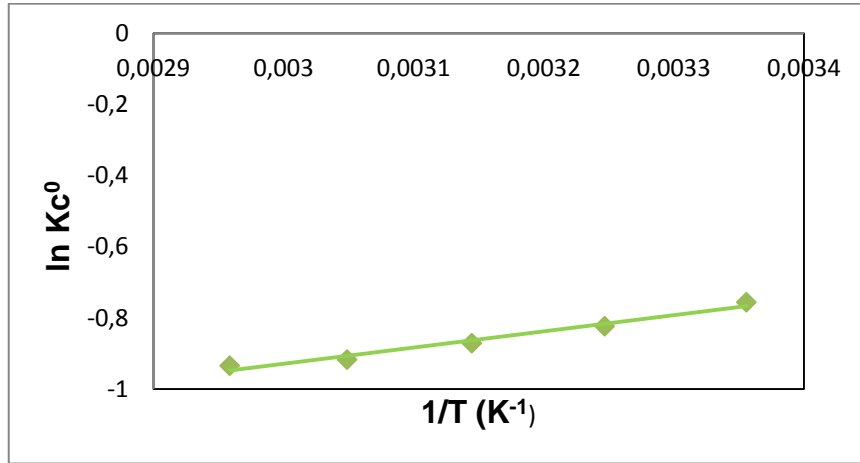
Şekil 7.8. Kitosan partikülle sülfat adsorpsiyonunda 25⁰C 'da farklı başlangıç sülfat derişimlerinde elde edilen r_{ad} 'a karşı C_0 eğrisi (pH=4.5, T=25⁰C, P.D.=5g/L, K.H.=300rpm)

7.2.8. Termodinamik Sabitlerin Bulunması

Kitosan partikülle sülfat adsorpsiyonunun aktivasyon enerjisi, doygunluk tipi kinetik modelden farklı sıcaklıklarda hesaplanan $\ln k$ değerlerinin $1/T$ 'ye karşı grafiğe geçirilmesiyle (Şekil 7.9.) ΔE^0 -13.23 kJ/mol olarak bulunmuştur. Gibbs serbest enerji değişiminin bulunmasında, öncelikle 25 ⁰C sıcaklıktaki K_c^0 değeri 1,83 olarak saptanmış ve bu değer kullanılarak Eşitlik 5.21 'den Gibbs serbest enerji değişimi değeri, (-1,50) kJ/mol olarak bulunmuştur. Ardından ΔH^0 ve ΔS^0 değerlerini bulmak için 25, 35, 45, 55, 65 ⁰C sıcaklıklarda bulunan $\ln K_c^0$ 'a karşı $1/T$ grafiği çizilmiş (Şekil 7.13.) ve çizilen doğrunun eğiminden ΔH^0 (-3.79) kJ/mol olarak, doğrunun y eksenini kesim noktasından ise ΔS^0 değeri (-0.019) kJ/mol.K olarak bulunmuştur. ΔG^0 değerinin negatif olması adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu, ΔH^0 değerinin negatif olması adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu, ΔS^0 değerinin negatif olması azalan düzensizliği ifade etmektedir.



Şekil 7.9. Kitosan partikülle sülfat adsorpsiyonunda elde edilen $\ln K-1/T$ doğrusu (pH=4.5, T=25⁰C, P.D.=5g/L, K.H.=300rpm)

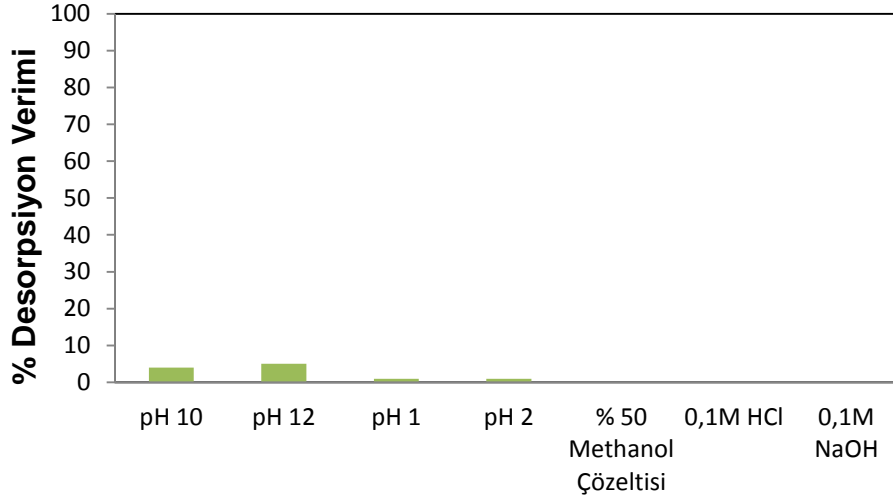


Şekil 7.10. Kitosan partikülle sülfat adsorpsiyonunda elde edilen $\ln K_c^0-1/T$ doğrusu (pH=4.5, T=25⁰C, P.D.=5g/L, K.H.=300rpm)

7.3. Desorpsiyon

Kitosan partikülden sülfat desorpsiyonu için ilk olarak sabit 10000mg/L sülfat derişiminde, 25⁰C sıcaklıkta sülfat adsorpsiyonu gerçekleştirilmiş, daha sonra sülfat adsorplamış partiküller farklı pH lardaki ortamlara alınmıştır. Şekil 7.11 den ortamın pH'ı 10 ve 12 iken yapılan desorpsiyon çalışmasında %5 oranında, ortam pH 'ı 1, 2 ve 4 iken yapılan çalışmada ise %1 oranında desorpsiyonun gerçekleştiği görülmüştür. Elde edilen verilerdeki düşük desorpsiyon yüzdesinde dolayı, % 50 lik metanol çözeltilisinde desorpsiyon gerçekleştirilmeye çalışılmıştır, bu çalışmada ortama hiç sülfat desorplanmadığı görülmüştür. 0.1M HCl çözeltilisi hazırlanarak bu çözeltiliye alınan sülfatlanmış partikülle desorplama

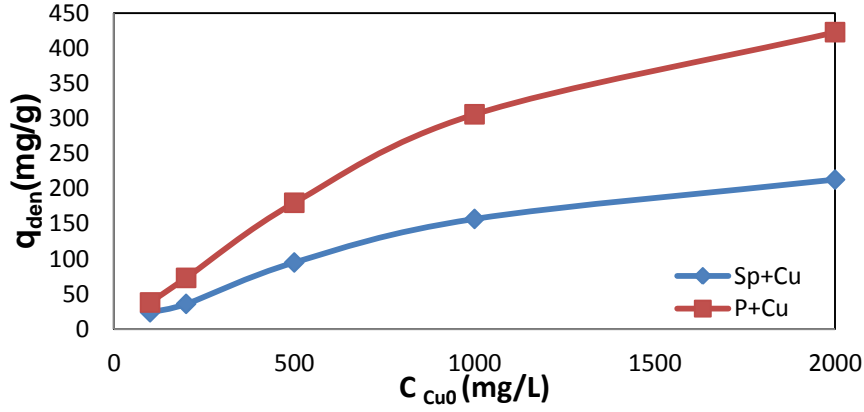
gerçekleştirilmeye çalışılmıştır, bu çalışmada da düşük oranda desorpsiyon gerçekleşmiştir. 0.1M NaOH çözeltisi hazırlanarak çözeltisi hazırlanarak bu çözeltiliye alınan sülfatlanmış partikülle desorplama gerçekleştirilmeye çalışılmıştır, bu çalışmada da düşük oranda desorpsiyon gerçekleşmiştir. Desorpsiyon çalışmalarında istenen verim elde edilemeyince sülfat adsorplamış partiküllerle bakır(II) adsorpsiyonunun gerçekleştirilebilirliği araştırılmıştır.



Şekil 7.11. Kitosan partikülden sülfat desorpsiyonu çalışmaları ($C_0=10000\text{mg/L}$, $T=25^\circ\text{C}$, $P.D.=5\text{g/L}$, $K.H.=300\text{rpm}$)

7.4. Sülfat Adsorplamış Kitosan Partikülle Bakır(II) Adsorpsiyonu

Sülfat adsorplamış kitosan partiküllerin ağır metal adsorpsiyonunda kullanılabilirliği bakır iyonları için araştırılmıştır. pH 4.5’da hiç sülfat adsorplamamış ve 60mg sülfat adsorplamış 0.1g kitosan partiküllerle 50ml 100-2000 mg/L aralığında değişen derişimlerde bakır(II) içeren ortamlarda yapılan adsorpsiyon çalışmasında, Şekil 7.12 ve Çizelge 7.5 den görüldüğü üzere bakır(II) derişiminin artmasıyla her iki partikül türü için de bakır(II) adsorpsiyon kapasitesinin arttığı, sülfat adsorplamış partikülün bakır(II) adsorpsiyon kapasitesinin daha düşük olduğu gözlenmektedir.



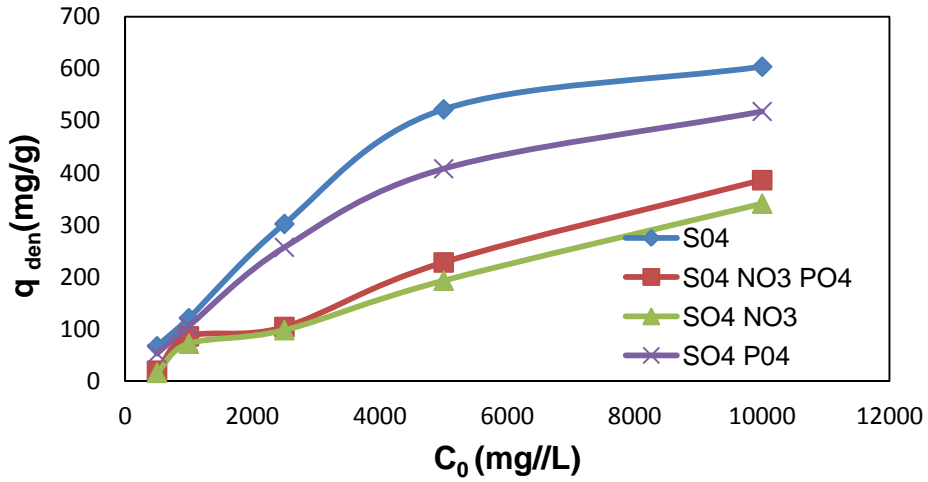
Şekil 7.12. Kitosan partikülle ve sülfat adsorplamış kitosan partikülle, bakır(II) iyonlarının adsorpsiyonunda başlangıç bakır(II) derişiminin partikülün denge bakır(II) adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi (pH=4.5, T=25⁰C, P.D.=5g/L, K.H.=300rpm)

Çizelge 7.5. Kitosan partikülle ve sülfat adsorplamış kitosan partikülle, bakır(II) iyonlarının adsorpsiyonunda farklı başlangıç bakır(II) derişimlerinde elde edilen adsorpsiyon kapasitesi ve % giderim değerleri (pH=4.5, T=25⁰C, P.D.=5g/L, K.H.=300rpm)

C_{CuO} (mg/L)	$r_{ad}(Sp+Cu)$ (mg/g.dk)	$q_{den}(Sp+Cu)$ (mg/g)	$C_{ads}(Sp+Cu)$ (mg/l)	%Ads
100	0,10	24	48	48
200	0,15	36	72	38
500	0,43	95	210	36
1000	0,86	157	414	31,4
2000	0,88	213	426	21,3
C_{CuO} (mg/L)	$r_{ad}(P+Cu)$ (mg/g.dk)	$q_{den}(P+Cu)$ (mg/g)	$C_{ads}(P+Cu)$ (mg/l)	%Ads
100	0.13	36	76	76.0
200	0.30	73	146	73.0
500	0.75	180	360	72.0
1000	1.27	306	612	61.2
2000	1.76	423	846	42.3

7.5. Diğer Anyonların Varlığında Kitosan Partikülle Sülfat Adsorpsiyonu

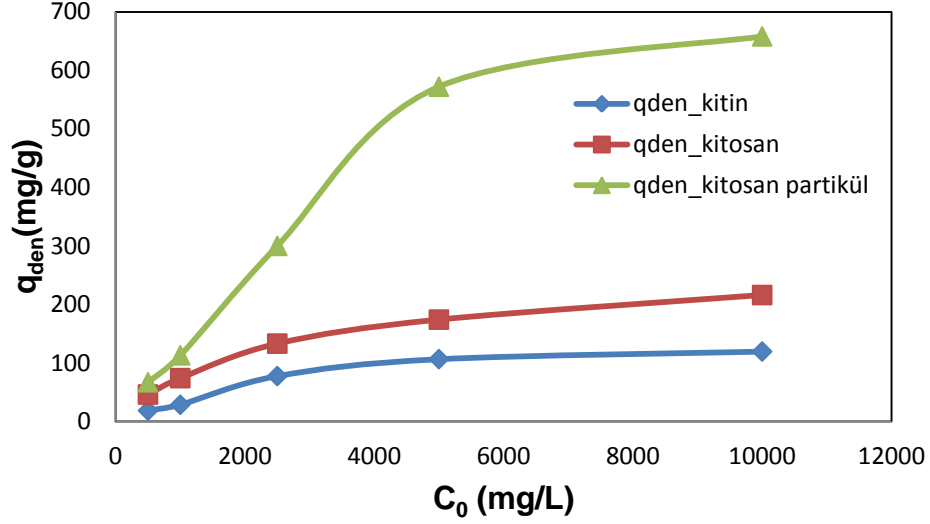
Kitosan partikülle sülfat adsorpsiyonunda, ortamda nitrat ve fosfat iyonlarının varlığında, partikülün sülfat adsorpsiyon kapasitesindeki değişim incelenmiştir. Atık su deşarj yönetmeliğinde verilen standart değerler baz alınarak, sülfat/nitrat oranı 5:1, sülfat/fosfat oranı 5:0.1, sülfat/nitrat/fosfat oranı 5:1:0.1 seçilerek hazırlanan çözeltilerle kitosan partiküle sülfat adsorpsiyonu incelendiğinde, Şekil 7.13 den ortak iyonların etkisinin sülfat adsorpsiyonunu azaltıcı yönde olduğu gözlenmektedir.



Şekil 7.13. Kitosan partikülle sülfat adsorpsiyonunda nitrat ve fosfat iyonları varlığında sülfat iyon derişiminin partikülün sülfat adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi (pH=4.5, T=25⁰C, P.D.=5g/L, K.H.=300rpm, C_{0SO4}/C_{0NO3}=5:1, C_{0SO4}/C_{0PO4}=5:0.1)

7.6. Kitosan Partikülle Sülfat Adsorpsiyonun Ticari Kitosan ve Kitinle Karşılaştırılması

25⁰C'da ve pH 4.5'da, hazırlanan kitosan partikül, ticari kitosan ve kitin kullanılarak her bir adsorbentün sülfat adsorpsiyonu kapasitesi, 50-10000 mg/L başlangıç sülfat derişim aralığında araştırılmıştır. Şekil 7.14 den görüleceği üzere tez çalışmasında kullanılan kitosan partiküller ticari kitosan ve kitine göre çok daha yüksek kapasitede sülfat iyonu adsorplamıştır. Çizelge 7.6'dan her üç adsorbent için elde edilen kapasite hız ve verim değerleri karşılaştırıldığında yine kitosan partikülün daha hızlı ve yüksek verimde sülfat adsorpladığı gözlenmektedir



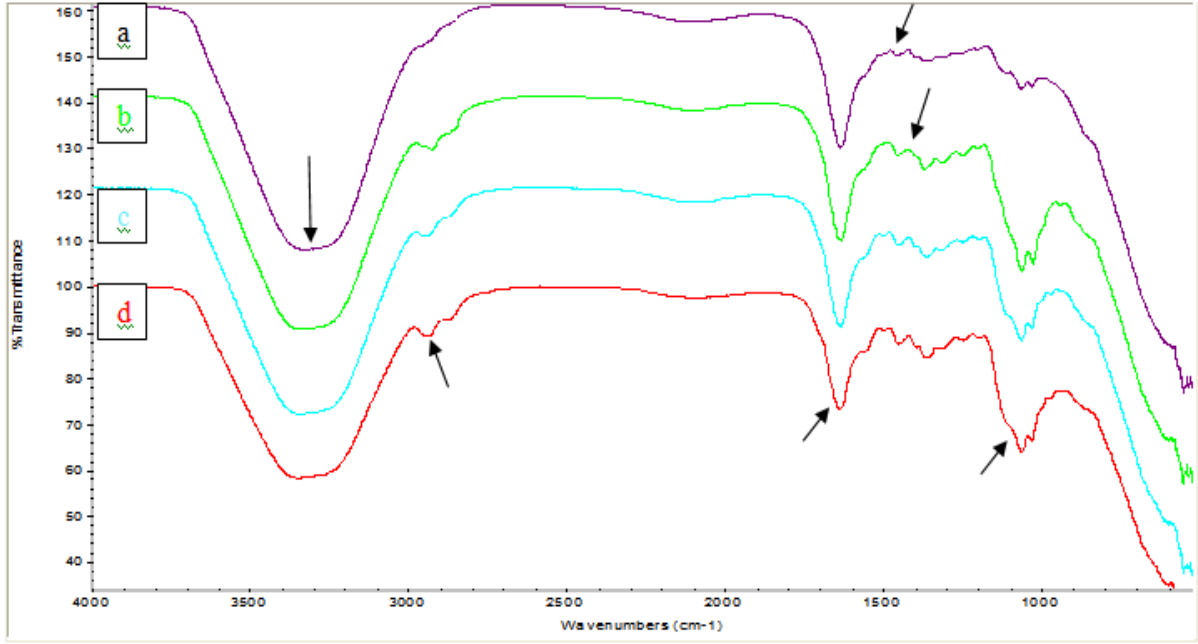
Şekil 7.14. Kitosan partikülle sülfat adsorpsiyon kapasitesinin, kitin ve kitosan ile elde edilen sülfat adsorpsiyon kapasiteleriyle karşılaştırılması (pH=4.5, T=25⁰C, P.D=5g/L, K.H.=300rpm).

Çizelge 7.6. Kitinle ve kitosanla sülfat adsorpsiyonunda elde edilen dengede adsorplanan sülfat miktarları, adsorpsiyon hızları ve % giderim değerleri (pH=4.5, T=25⁰C, P.D.=5g/L, K.H.=300rpm).

C ₀ (mg/L)	q _{den_kitin} (mg/g)	% Giderim
500	18.50	18.50
1000	28.50	16.50
2500	77.50	15.50
5000	106.50	10.60
10000	119.50	5.90
	q _{den_kitosan} (mg/g)	% Giderim
500	46	46.00
1000	74	37.00
2500	133	26.60
5000	174	17.40
10000	216	10.80

7.7. FTIR Analizi

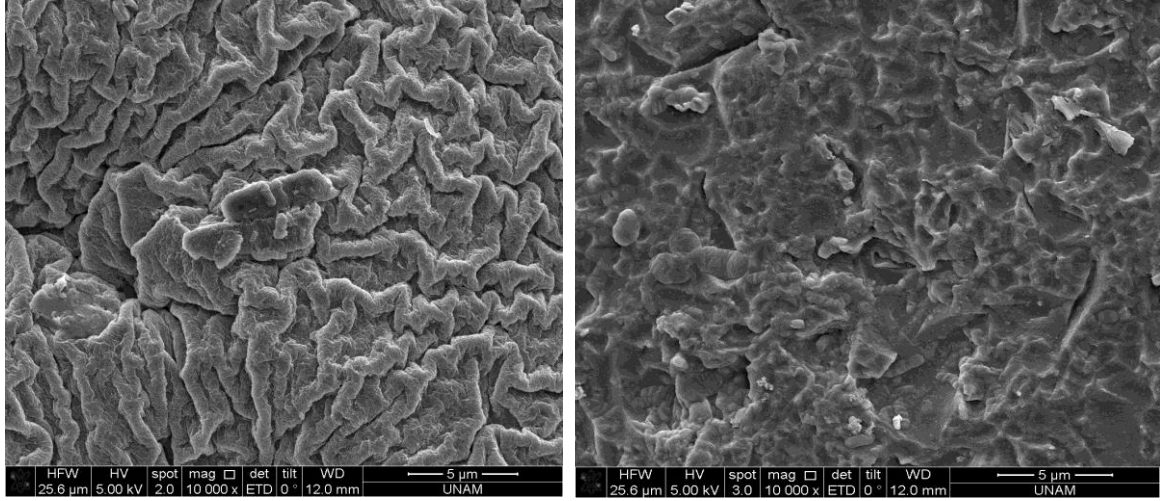
Kitosan partikülle ait FTIR spektrumları Şekil 7.15 de görülmektedir. Bütün spektrumlarda gözlenen 3400 cm^{-1} 'deki pik, hidroksil ve molekül içi hidrojen bağlarına karşılık gelmektedir. Aynı zamanda birincil aminler de $3500\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ 'de pik vermektedir. Bu yüzden, 3400 cm^{-1} 'deki geniş pik NH_2 , O-H gerilimi ve hidrojen bağlarının birleşmiş piki olduğu söylenebilir. Kitosan partikül için 2800 cm^{-1} ve 2900 cm^{-1} 'de C-H, 1650 cm^{-1} de CONH_2 , 1000 cm^{-1} 'de C-O-köprüsü ve $960\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ civarında ise C-O-C simetrik gerilimlerine ait pikler yer almaktadır. Kitosanın IR spektrumundaki 1600 cm^{-1} deki NH_2 grubu, kitosan partikül spektrumunda 1630 cm^{-1} de NH_3^+ amin grubu bozulma titreşimine dönüşmektedir. Asidik ortamda NH_2 grubu $-\text{NH}_3^+$ şeklinde bulunmakta ve ortamdaki anyonik gruplarla elektrostatik olarak etkileşime girmektedir. Protonlaşmış durumda katyonik polielektrolit davranışı göstermekte ve zıt yüklü molekül ve yüzeylerle etkileşime girebilmektedir. Bu aşamada da sülfatın SO_4^{2-} kitosan partikülle etkileşiminin gerçekleştiği düşünülmektedir. Kitosan partikül için 1650 cm^{-1} de bulunan NH_2 bantına ait pik, sülfat adsorpsiyonu sonrası spektrumu alınan partikülde(b), 1490 cm^{-1} 'ye kaymış ve 1350 cm^{-1} 'de yeni bir pik belirmiştir. Bu hal adsorpsiyon sonrası spektrumu alınmış partiküllerin üçünde de gözlenmektedir ve OH ve NH_3^+ grupları arasında bir bağlanma olduğu anlamına gelmektedir. Kitosan partiküle ait 1000 cm^{-1} 'de C-O-köprüsü adsorpsiyon sonrası spektrumu alınmış partiküllerde gerilim titreşimlerinden dolayı 1100 cm^{-1} civarında simetrik gerilimlerine ait pikler, gözlenmektedir.



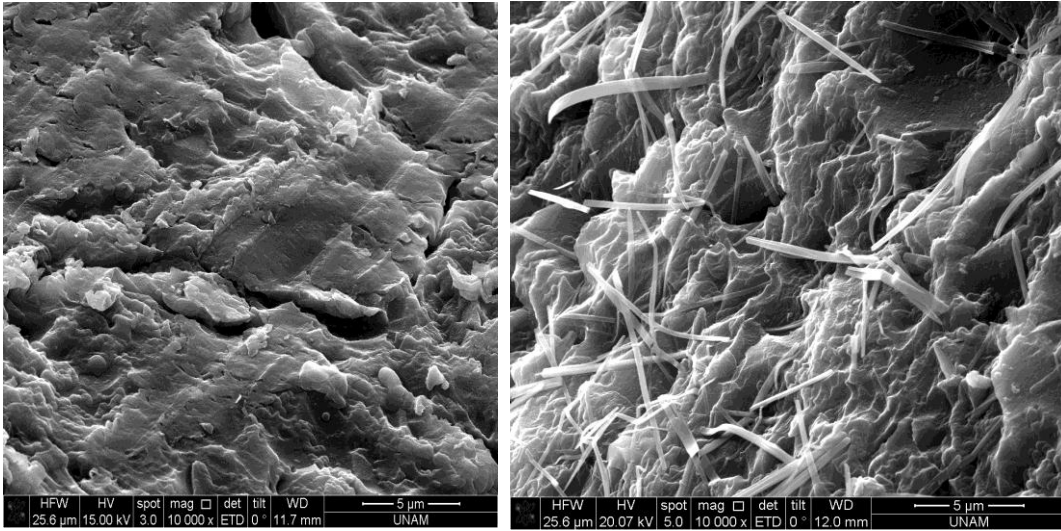
Şekil 7.15. Kitosan partiküllere ait FTIR spektrumları: (a)Kitosan partikül, (b)Sülfat adsorpsiyonu gerçekleştirilmiş partikül, (c)Bakır adsorpsiyonu gerçekleştirilmiş partikül, (d)Sülfat adsorpsiyonu gerçekleştirildikten sonra bakır adsorpsiyonu gerçekleştirilmiş partikül

7.8. SEM Görüntüleri

SEM analizlerine göre kitosan partikülün adsorpsiyon öncesi düzgün görüntüsünün, sülfat adsorpsiyonu sonrası tabakalı parçalı şekilde olduğu gözlenmektedir (Şekil 7.16.). Aynı şekilde, bakır iyonlarının kitosan partikülle ile adsorpsiyonunun SEM fotoğrafında, metalin partiküle tutunumu net bir şekilde gözlenmektedir. Kitosan partikül yüzeyine bakır iyonlarının adsorplanması sonrasında yüzeyde bir aglomerasyon oluşmuştur. Kitosan partikül yüzeyine sülfat ve bakır iyonlarının adsorpsiyonu sonucunda yüzey morfolojisi tamamen değişmiş ve fiber bir yapı oluşmuştur. Bu yapı özellikle doku kültürü çalışmalarında çok tercih edilen bir yapı olup kontrollü ilaç salımı gibi önemli uygulama alanları bulunmaktadır.



Şekil 7.16. a)Kitosan Partikül (Plain Particle) b)Sülfat adsorpsiyonu gerçekleştirilmiş kitosan partikül



Şekil 7.17. c) Bakır adsorpsiyonu sonrası kitosan partikülün SEM görüntüsü d) Sülfat adsorpsiyonu ve bakır adsorpsiyonu gerçekleştirilmiş partikülün SEM görüntüsü

8. SONUÇLAR VE TARTIŞILMASI

Yapılan tez çalışmasında ticari kitosandan (kitosan, düşük moleküler ağırlık, Sigma, %75 deasetilasyon) kitosan partikülün sentezlenmesi çalışmaları yapılmıştır. Bu aşamada çapraz bağlayıcı olarak kullanılan glutaraldehitin farklı derişimlerinde hazırlanan çözeltilerinden elde edilen partiküllerle sülfat adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Artan Glutaraldehit derişimiyle partikülün daha hidrofobik özellik kazanmasından dolayı yüksek çapraz bağlama seviyelerinde partikül daha düşük şişme kapasitesine sahiptir. Bir başka deyişle iyon değişim mekanizması ile tutulma söz konusu olduğunda çapraz bağlama adsorpsiyon kapasitesi üzerinde önemli derecede düşük etkiye sahiptir, Çizelge 8.1'den görüleceği üzere sülfat gideriminde önemli bir artış gerçekleşmemiştir.

Çizelge 8.1. Farklı Glutaraldehit konsantrasyonlarında elde edilen kitosan partiküllerle sülfat adsorpsiyonunda elde edilen dengede adsorplanan sülfat miktarları ve % Giderim değeri ($C_0=10000\text{mg/L}$, $\text{pH}=4.5$, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{P.D.}=5\text{g/L}$, $\text{K.H.}=300\text{ rpm}$)

Glutaraldehit % Derişim	$q_{\text{den}}(\text{mg/g})$	% Giderim
10	631	31.5
12	637	31.8
14	642	32.1
19	651	32.5
20	654	32.7

Elde edilen partikülle kesikli sistemde sülfat adsorpsiyonu çalışmaları yürütölmüş, partikülün sülfat adsorpsiyonunda ki kapasitesi ve verimliliği incelenmiştir. Sistemin matematiksel tanımlaması yapılarak denge ve kinetik parametreler saptanmıştır.

Başlangıç pH'ının denge adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi araştırıldığında pH 4.5'da en yüksek adsorpsiyon kapasitesine ulaşıldığı gözlenmiştir sebebi ise kitosan partikül adsorbant yüzeyinin, pozitif yüklenmesi ile ilgilidir sülfat iyonlarının sudan adsorblanması, azalan pH değeri ile birlikte artmaktadır. Düşük pH değerlerinde H^+ iyon derişimi artmakta ve H^+ iyonları sülfat iyonlarını bir miktar çöktürmekte ve bu durumda adsorpsiyon kapasitesi düşük olmaktadır. Yüksek pH'larda ise OH^- iyonları sülfat iyonları ile yarıştıklarından kitosan partikülün

adsorpsiyon kapasitesi düşük olmaktadır. Düşük pH' larda kitosanın amin grubun protonlanmasında adsorpsiyon kapasitesini artıran bir diğer etkidir.

Başlangıç sülfat derişiminin kitosan partikülle sülfat adsorpsiyonuna etkisi, pH 4.5'da sabit sıcaklıkta incelendiğinde, Çizelge 8.2.'den başlangıç derişiminin attıkça sürücü güç ΔC 'nin artmasından dolayı, dengede adsorplanan sülfat miktarının ve adsorpsiyon hızının arttığı, adsorpsiyon veriminin ise azaldığı görülmüştür. Adsorblama ilerledikçe çözelti içerisindeki sülfat miktarı azalacağından, adsorblamanın da yavaşladığı görülmektedir. En yüksek giderim verimi 500 mg/L başlangıç sülfat derişiminde %67 olarak hesaplanmıştır. En yüksek birim sorbent başına dengede adsorplanan sülfat miktarına ise 10000mg/L derişiminde 608mg/g değeriyle ulaşılmıştır.

Sıcaklığın kitosan partikülle sülfat adsorpsiyonuna etkisi, pH 4.5'da sıcaklık 25-65 °C değiştirilerek sabit başlangıç derişimlerinde incelenmiş, elde edilen dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan sülfat miktarı adsorpsiyon hızları ve % giderim değerleri Çizelge 8.2.'de karşılaştırılmıştır. Çizelgeden sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon hız ve kapasitelerinin düştüğü, maksimum adsorpsiyon kapasitesine 25°C'da ulaşıldığı gözlenmiştir. Bu durum adsorpsiyonun ekzotermik karakterde olduğunu göstermektedir.

Çizelge 8.2. Kitosan partikülle sülfat adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen adsorpsiyon hız, dengede adsorplanan sülfat miktarları ve % giderim değerleri ($C_0=10000\text{mg/L}$, $\text{pH}=4.5$, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{P.D.}=5\text{g/L}$, $\text{K.H.}=300\text{rpm}$)

Sıcaklık °C	r_{ad} (mg/g.dk)	q_{den} (mg/g)	%Giderim
25	0.44	639	31.9
35	0.42	610	30.5
45	0.40	590	29.5
55	0.39	571	28.5
65	0.36	564	26.2

Adsorbent derişiminin kitosan partikülle sülfat adsorpsiyonuna etkisi farklı adsorbent miktarlarında incelenmiş, Adsorbent derişiminin artmasıyla ortamdaki uzaklaştırılan sülfat miktarında arttığı görülmüştür.

pH 4.5'da, 25 °C sıcaklıkta adsorpsiyon süresinin adsorpsiyon kapasitesi ve hızına etkisi 1440 dk boyunca incelendiğinde, denge adsorpsiyon değerine 240. dakikada ulaşıldığı gözlenmektedir. Bu sonuç adsorpsiyonun yavaş ilerlediğini ve iç difüzyonun oldukça önemli olduğunu göstermektedir. Süre ilerledikçe azalan yüzey nedeniyle adsorblama oranı düşmeye başlamıştır. Doymuluk değerine ulaşılmasıyla birlikte adsorblama dış yüzey yerine adsorbantın gözeneklerinde gerçekleşmekte olduğu düşünülmektedir. İç yüzey alanının daha az olması nedeniyle, artan temas süresiyle, adsorplanan sülfat miktarında artış durmuşdur. Sülfat adsorpsiyonunun %90 'ını ilk 240 dk içinde gerçekleştirmiştir.

Kitosan Paritkülle sülfat adsorpsiyonunda elde edilen termodinamik veriler incelendiğinde hesaplanan ΔG^0 -13.23 kJ/mol olarak bulunmuştur. ΔG^0 değerinin negatif çıkması adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Adsorblama işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir. ΔH^0 (-3.79 kJ/mol) çıkması adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu, ΔS^0 (-0.019 kJ/mol.K) değerinin negatif çıkması azalan düzensizliği ifade eder.

Adsorpsiyon kinetiğinin hangi kinetik modele daha iyi uyduğunu anlamak amacıyla deneysel verilere adsorbent kapasitesi temel alınarak tanımlanmış birinci ve ikinci derece kinetik modeller ile başlangıç derişimi temel alınarak tanımlanmış doymuluk tipi kinetik model uygulanmıştır. Sülfat adsorpsiyonunun çalışılan bütün sıcaklık ve derişimlerde ikinci derece kinetik modele daha iyi uyduğu görülmüştür.

Birinci ve ikinci derece kinetik modellerde sabit sıcaklıkta her derişimde ayrı bir kinetik sabit bulunurken doymuluk tipi kinetik modelde çalışılan derişim aralığında tek bir kinetik sabit elde edilmektedir. Doymuluk tipi kinetik modelin de adsorpsiyon basamağın ne kadar etkin olduğu bilinmeksizin, her üç basamağın da toplam adsorpsiyon hızını etkilediğini göstermektedir.

Kitosan partikülle sülfat adsorpsiyon dengesinin matematiksel tanımlanmasında seyreltik çözeltilerden adsorpsiyonu iyi karakterize ettiklerinden Langmuir ve

Freundlich modelleri kullanılmıştır. Langmuir modeli adsorbent yüzeyinde sabit sayıda aktif adsorpsiyon gözlenmediğini kabul eder. Freundlich modeli ise kirletici derişimi arttıkça dengede adsorplanan miktarın arttığı heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyonu ifade eden daha gerçekçi bir modeldir. Çizelge 8.3. 'de kitosan partikülle sülfat adsorpsiyonunda 25°C 'da elde edilen Langmuir ve Freundlich model sabitleri korelasyon katsayıları ile birlikte sunulmuştur. Çizelgeden denge verilerinin Langmuir modeline daha iyi uyduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 8.3. Kitosan partikülle sülfat adsorpsiyonunda 25°C 'da elde edilen Langmuir ve Freundlich model sabitleri ve korelasyon katsayıları

Langmuir			Freundlich		
Q ⁰ (mg/g)	b(L/mg)	R ²	K _F (L ^{1/n} m ^{1-1/n} /g)	n	R ²
909	0.00456	0.9877	2.49	1.56	0.966

Bu tez çalışmasının amacı doğada fazla miktarda bulunan ve kabuklu deniz hayvanlarından elde edilebilen kitosandan sentezlenen partikülün sülfat iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılabilirliğini araştırmaktır. Literatür araştırmaları sonucunda bunun oldukça yeni bir yaklaşım olduğu görülmektedir. Deneysel sonuçlar kitosan partikülün kesikli sistemde sülfat adsorpsiyonunda başarıyla kullanılabileceğini göstermiştir. Sentezlenen kitosan partikülle, sülfat adsorpsiyonunda birçok avantaj sağlanmış, bu çalışmayla literatüre katkıda bulunulmuştur. İnsan sağlığına ve doğaya zararlı, endüstriyel sistemlerde korozyona neden olan, sülfatın önemli miktarlarda sudan uzaklaştırılması sağlanmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Uslu, O., Türkman, A., Su Kirliliği ve Kontrolü, *TC. Başbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü Yayınları* 1, 331-336, **1987**
- [2] Gündüz, T., *Çevre Sorunları*, Gazi Kitapevi, Ankara, **1998**
- [3] Atımtay, A., Yetiş, Ü., *Atıksu Özellikleri ve Analizleri, Endüstriyel Atıksu Arıtım Kitabı* (Editörler; Tanyolaç, A., Çelebi, S.), TMMOB Kimya Mühendisleri Odası, **1992**
- [4]http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/guidelines/en/index.html
(Haziran, **2012**)
- [5] Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği
- [6] Eckendfelder, W. W., *Industrial water pollution control*, Mc-Graw Hill, USA, 100-118, **1977**
- [7] Patterson, J. W., *Waste water treatment*, Science Publishers., Inc., USA, 43-55, 59-67, 69-81, **1977**
- [8] Atık Suların Kanalizasyona Deşarj Yönetmeliği, Ankara Su ve Kanalizasyon İdaresi Genel Müdürlüğü
- [9] Atık Suların Kanalizasyona Deşarj Yönetmeliği, Ankara Su ve Kanalizasyon İdaresi Genel Müdürlüğü
- [10] Atıksuların atıksu altyapı tesislerine deşarjına öngörülen atıksu standartları, Ankara Su ve Kanalizasyon İdaresi Genel Müdürlüğü
- [11] Wei, C., Zhi, D., Sun, Y., *Removal of sulphate from aqueous solution using modified rice straw Preparation*, characterization and adsorption performance, *Carbohydrate Polymers* 85, 571-577, **2011**
- [12] Reza, H., Ali, M., Hassan H., *Study of kinetic and fixed bed operation of removal of sulfate anions from an industrial wastewater by an anion exchange resin*, *Journal of Hazardous Materials* 166, 961–966, **2008**
- [13] Chahrazed, B., *Sulfate removal from aqueous solutions by hydrous iron oxide in the presence of heavy metals and competitive anions Macroscopic and spectroscopic analyses*, *Desalination* 250, 428–432, **2010**
- [14] Adarlène, M., SilvaRosa, F., Lima, A., *Mine water treatment with limestone for sulfate removal*, *Journal of Hazardous Materials* 221– 222, 45– 55, **2012**.

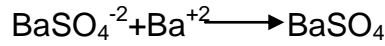
- [15] Godfrey, M., Wilson, M., *Fate of sulphate removed during the treatment of circumneutral mine water and acid mine drainage with coal fly ash*, Modelling and experimental approach, Minerals Engineering 24, 1467–1477, **2011**.
- [16] Ghigliazza R., Lodi, A., Rovatti, M., *Kinetic And Process Considerations On Biological Reduction of Soluble And Scarcely Soluble Sulfates*, Resources, Conservation and Recycling, 29,181–194, **2000**.
- [17] KARADOĞAN. M., *Modifiye Edilmiş Lignoselülozikler ile Ağır Metal adsorpsiyonu*, Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, **2010**.
- [18] ŞAHAN. A., *Farmosetik Maddelerin Aktif Çamur Arıtma Prosesinde Abiyotik Gideriminin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, **2007**.
- [19] Shreve, R.N., Brink, J.A., Çatlıtaş İ. (çev.), *Kimyasal proses endüstrileri-2*, İnkılap Kitapevi, İstanbul, 460-470, **1985**.
- [20] Demir. A., Seventekin. N., *Kitin, Kitosan ve Genel Kullanım Alanları* Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi, 92-103, **2009**.
- [21] Özbelge, T., *Atıksu Özellikleri ve Analizleri, Endüstriyel Atıksu Arıtımı*, Bölüm 1, Tmmob Kimya Mühendisliği Odası Yayınları, Ankara, 1-28, **1992**.
- [22] Seung-wook. S., *Depolymerization and Decolorization of Chitosan By Ozone Treatment*, A Thesis, B.S., Chung-Ang University, **2003**.
- [23] Langmuir, I.,. The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. Journal of American Chemistry Society. 38, 2221-2232, **1916**
- [24] Freundlich, H.,. Colloid and Capillary Chemistry, Methuen, London. **1926**
- [25] Smith, J., M., Chemical Engineering Kinetics, McGraw-Hill International Book, London, **1981**
- [26] Akın, A. B., Farklı Yöntemlerle Hazırlanmış Aktif çamur biyosorbentleriyle reaktif boyarmaddelerin gideriminde adsorpsiyon hız ve verimliliklerinin karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, 154, Ankara, **2006**
- [27] Gökçe, Y., Kitosan Nanoparçacıkların Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, **2008**
- [28] Dinesh K., Singh and Alok R. R., J.M.S,Rev. Macromol. Chem. Phys., Biomedical Applications of Chitin, Chitosan, and Their Derivatives, 40(1), 69–83 **2000**.

[29] Sawyer, C., N., McCarty, P., L.,. Chemistry For Environmental Engineering,3rd Ed., McGraw Hill Inc., Singapore, 519. **1978**

[30] Varaamaa, K., Letho J., “Removal of metals and anions from drinking water by ion Exchange” , WOS, **2002**

EK 1. TÜRBİDİMETRİK YÖNTEMLE SÜLFAT TAYİNİ:

Sülfat tayini için en yaygın kullanılan yöntemler gravimetrik ve türbidimetrik yöntemlerdir. Yapılan deneylerde türbidimetrik yöntem kullanılmıştır. Türbidimetrik analiz koloidal parçacıklar içeren bulanık bir çözeltinin ışığı saçma özelliğini temel alır. Çözeltinin bulanıklığı ile bu bulanıklığı yaratan maddenin derişimi arasında bir ilişki vardır. Bu ilişki kalibrasyon eğrilerinin hazırlanması ile belirlenir. Suda bulunan sülfat iyonu, suya Ba^{+2} iyonlarının eklenmesi ile asidik koşullarda $BaSO_4$ kristalleri oluşturur.



$BaSO_4$ kolloid bir çözelti oluşturur. Suda ne kadar çok SO_4^{-2} iyonu varsa, Ba^{+2} eklenmesinden sonra ($BaCl_2$ şeklinde) o kadar fazla bulanıklık oluşur. Organik maddelerin varlığında belli bakteriler SO_4^{-2} iyonunu S^{-2} 'e indirger. Bunun için numuneler $+4^0C$ 'de korunmuştur. Bu yöntem ile 1-200mg/L arası derişimler ölçülebilir. Ancak 40mg/L üzerindeki sülfat derişimlerinde, $BaSO_4$ süspansiyonunun stabilitesi azaldığından, methodun güvenilirliği düşmektedir. Renkli ve askıda katı maddeler yüksek derişimlerde girişim yapabilir. Girişim oluşturan diğer bir madde 500mg/L üzerinde derişimlerde SiO_2 'dir. Yüksek derişimlerde organik madde de $BaSO_4$ kolloidlerinin oluşumlarını engelleyebilir.

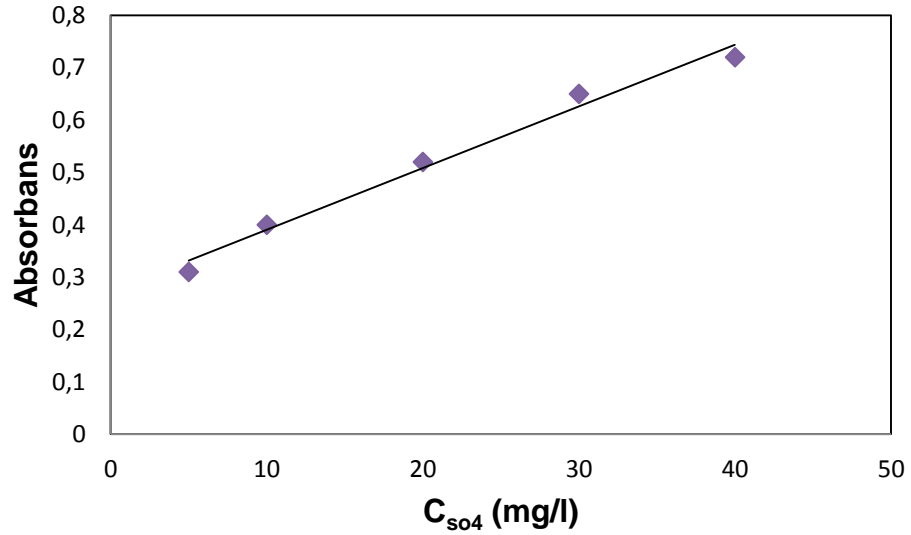
Asetatlı Tampon Çözeltisi : 30 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, 5 g $CH_3 COONa \cdot 3H_2O$, 1 g KNO_3 ve 20 ml CH_3COOH 500 ml saf suda çözülerek 1 litreye tamamlanmıştır. Baryum Klorür: Kristal $BaCl_2$.

1-Stok Sülfat Çözeltisi : 0.1479 g susuz Na_2SO_4 saf suda çözülerek 1 litreye tamamlanır. 1 ml=100 $\mu g SO_4^{-2}$ (100 mg/l)

Kalibrasyon eğrisinin hazırlanması için, 1 kör çözelti ve 5 tane standarda gerek vardır. Kör ve standartların hazırlanması sırasında 50mL'lik balon jöjeler kullanılmıştır. Daha sonra örnekler 50mL erlene aktarılmıştır. 100 ppm'lik stok çözeltiden aşağıda belirtilen hacimler 500 ml'ye alınarak 5-40 ppm arasında standartlar hazırlanmıştır.

Konsantrasyon (mg/L)	5	10	20	30	40
V (mg/L)	25	50	100	150	200

- Numune ve hazırlanan standartlardan 50 ml alınmıştır.
- 50 ml saf su üzerine 10 ml asetatlı tampon çözeltisi ilave edilerek spektrofotometre 420 nm'de zero'lanmıştır.
- Standartlardan başlayarak; sırayla önce en düşük standardın üzerine 10 ml asetatlı tampon çözeltisi eklenip yaklaşık 1 g (1 spatül) BaC kristali eklenmiştir.
- Spektrofotometrede 420 nm dalga boyunda okunan absorbansı kaydedilmiştir
- Diğer standartların ayrı ayrı herbirine ve numuneye de aynı işlemler yapılmıştır.
- Hazırlanan Kalibrasyon grafiğinden konsantrasyonu bilinmeyen numunenin konsantrasyonu hesaplanır.



ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : İrem Sıla BİNGÖL YAĞIZ

Doğum Yeri : Merkez/ORDU

Medeni Hali : Evli

E-posta : iremsilabingol@gmail.com

Adresi : Necatibey Cad. No:55 Çankaya/ANKARA

Eğitim

Ortaokul-Lise : 1996-2003 Ordu Anadolu Lisesi

Lisans : 2004-2009 FIRAT ÜNİVERSİTESİ

Yabancı Dil

İngilizce

İş Deneyimi : -

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi: -

Tezden Üretilmiş Yayınlar: -

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar: 10. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi Poster Sunumu